#9

日本水産株式会社中央研究所報告

— 第 9 号 —

THE REPORTS OF THE CENTRAL RESEARCH LABORATORY
OF NIPPON SUISAN CO., LTD.
No. 9

LIBRARY
DEC 6 1962
FISH & WILDLIFE SERVICE

昭和36年12月
日本水産株式会社中央研究所
The Central Research Laboratory of Nippon Suisan Co., Ltd.
December 1961

日本水産株式会社中央研究所報告目次

まつこう鯨油の利用に関する研究

（第1報）まつこう鯨油の食用化 (1)
鯨油よりモノグリセライドの製造および分子蒸留……森　幹男・永田光男 …（1）
（第2報）塩素化アルコール (1)
不飽和アルコールの塩素化およびその硫酸塩について……森　幹男・広井　治 …（8）
（第3報）塩素化アルコール (2)
アルキル硫酸ソーダ塩の吸湿性について……森　幹男・広井　治 …（13）
（第5報）セチルエーテル硫酸ソーダの諸性質について……森　幹男・広井　治・永井孝子 …（17）
（第6報）高級アルコールの硝酸エステルにより脂肪族アミンの製造……森　幹男・広井　治 …（27）
（第7報）高級アルコールより硝酸エステルの製造……森　幹男・広井　治 …（34）
（第8報）まつこう鯨油ワックスのエポキシ化……森　幹男・広井　治 …（38）
（第9報）まつこう鯨油よりのエポキシ化エステルの可塑剤としての性能……森　幹男・広井　治 …（47）

ガスクロマトグラフィーによる油脂の分析

（第1報）飽和高級アルコール……森　幹男・堀井武夫・岩切泰子 …（52）

フィッシュソーセージのビタミンA強化について

（第1報）ソーセージ中のビタミンA測定法，製造時および貯蔵中のビタミンA
変化の予備試験……長谷川正男 …（60）
（第2報）ビタミンA添加法の再検討，製造および貯蔵中の変動と変化……長谷川正男・西村富代 …（70）

水産かん詰の Struvite に関する研究

（第7報）かにかん詰中の生成防止に必要なヘキサメタ燐酸ソーダの最小添加量について…山田明男 …（78）
（第8報）かにかん詰の冷却温度と貯蔵温度が struvite 生成におよぼす影響 ……山田明男 …（91）
（第9報）クエン酸によるかにかん詰の Struvite 生成防止 ……山田明男 …（96）

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/reports-of-the-central-research-laboratory_1961-12_36_9

CONTENTS

STUDIES ON THE UTILIZATION OF SPERM WHALE OIL

(I) Preparation of edible oil from sperm whale oil (1)
Monoglycerides from whale oils and their molecular distillation
.....Mikio Mori and Mitsuo Nagata ... (1)

(II) Chlorinated higher fatty alcohol (1)
Addition of chlorine to unsaturated higher fatty alcohols and sodium sulfates of the chlorinated products.....Mikio Mori and Osamu Hiroi ... (8)

(III) Chlorinated higher fatty alcohol (2)
Hygroscopic nature of sodium alkyl sulfates..... Mikio Mori and Osamu Hiroi ... (13)

(V) Properties of sodium cetyl ether sulfates
.....Mikio Mori, Osamu Hiroi and Takako Nagai ... (17)

(VI) Fatty amines from nitrates of higher fatty alcohols
.....Mikio Mori and Osamu Hiroi ... (27)

(VII) Preparation of nitrate from higher fatty alcohol .....Mikio Mori and Osamu Hiroi ... (34)

(VIII) Epoxidation of sperm whale waxes .....Mikio Mori and Osamu Hiroi ... (38)

(IX) Properties of epoxidized esters from sperm whale oil as plasticizer
.....Mikio Mori and Osamu Hiroi ... (47)

ANALYSIS OF FATS AND OILS BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

(I) Saturated fatty alcohols.....Mikio Mori, Takeo Horii and Yasuko Iwakiri... (52)

VITAMIN A-ENRICHED FISH SAUSAGE

(I) A determination method of vitamin A in fish sausaage, and preliminary studies on the loss of vitamin A during manufacturing and storage
.....Masao Hasegawa ... (60)

(II) Studies on the enriching technique and on the change of vitamin A during storage..... Masao Hasegawa, Tomiyo Nishimura ... (70)

STUDIES ON STRUVITE IN CANNED PRODUCTS

(VII) On the minimum amount of sodium hexametaphosphate to prevent the struvite formation .....Haruo Yamada ... (78)

(VIII) Effect of cooling and storage temperature on the struvite formation in the canned king crab .....Haruo Yamada ... (91)

(IX) Prevention of the struvite formation in the canned king crab with citric acid..... Haruo Yamada ... (96)

まつこう鯨油の利用に関する研究（第1報）

まつこう鯨油の食用化（1）

鯨油よりモノグリセライドの製造および分子蒸留

森　幹男・永田光男

STUDIES ON THE UTILIZATION OF SPERM WHALE OIL—I

Preparation of edible oil from sperm whale oil (1)

Monoglycerides from whale oils and their molecular distillation

Mikio Mori and Mitsuo Nagata

Monoglycerides were prepared from whale oils by glycerolysis under the atmospheric or reduced pressure.

Sperm whale oil was heated with glycerol at 250～260°C and 7mm Hg for five to six hours in the presence of potassium carbonate in an apparatus shown in Fig. 1. The most part of unsaponifiables appeared in the distillate and the formation of monoglycerides attained to 60% of the original saponifiable matters (Table 1).

Glycerolysis of partially hydrogenated baleen whale oil was carried out under different conditions and the results are shown in Table 2 and Fig. 2. Effect of pressure and reaction time were not significant and there was observed a linear relationship between the yield of monoglycerides and their free glycerol content.

Monoglyceride concentrates of high purity were successfully obtained by molecular distillation from glycerolysis products of partially hydrogenated baleen whale oil and from esterified products with sperm whale fatty acids (Tables 4～7).

ま　え　が　き

モノグリセライドは古くは19世紀後半より研究せられ，戦後製造法，利用面ともに著しい進歩を示し，工業的に生産せられ，大量に用いられるようになつた。油と水の乳化力がすぐれているので，アメリカではショートニングオイルに混じて利用せられ，近年その生産量を著しく増大した。洗浄剤，特殊表面活性剤，合成樹脂等の中間体として，また化粧品にも利用されている。

モノグリセライドを作るには，実験室的方法を除いては，脂肪酸とグリセリンの直接エステル化法，または油脂とグリセリンとのグリセロリシスによる方法があるが，いずれの方法でも，モノグリセライドの生成量は60%以下で，その生成量を増すために，親水性のグリセリンと親油性の脂肪酸，油脂とを溶解する溶剤，たとえばフェノール，クレゾール，ピリヂン等を用いる文献[1]が多数見うけられる。ただ，溶剤を除く際に，一部モノグリセライドの分解を伴い，また，溶剤の臭気を完全に除くことが困難とされている。しかし，分子蒸留法が近年進歩してきたので，たとえ，モノグリセライド生成量が60%以下にとどまるとしても，モノグリセライドを蒸留濃縮することは容易であり，前記溶剤法よりも工業的にはすぐれていると考えられる。

したがつて，私どもはまつこう鯨油，ながす鯨油とグリセリンのグリセロリシスによるモノグリセライドの製造，および粗製モノグリセライドの分子蒸留による濃縮試験を行なつてみた。

この研究は1953年6月～1954年5月に行なつた。

実験および考察

I. まつこう鯨油のグリセロリシスによるモノグリセライドの製造

E. M. Meade[2] は減圧，高温下に Wax とグリセリンを反応させ，生成モノグリセライドと Wax アルコールをグリセリンとともに蒸留により留出せしめ，下層に沈降する留出グリセリンを捕集器よりふたたび反応容器に送りかえして，モノグリセライドと Wax アルコールを得ることを特許として発表している。

その詳細については，明かでないので，第1図に示す装置を作り，実験を行なつてみた。

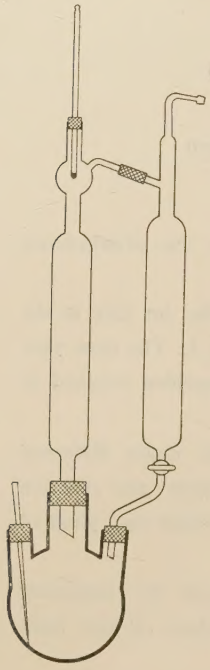

Fig. 1. Apparatus for glycerolysis of sperm whale oil under reduced pressure.

200ml 容の三つ口フラスコに蒸留塔および炭酸ガス吹きこみ管をつけ，一方の口を蒸留塔に連結したグリセリンおよび留出物の回収塔と連結し，その回収塔の頂上より真空ポンプで減圧にするようになつている。

浴温 200°C 以上，真空度が 10mm 以下になるとグリセリンが留出して，回収塔にたまる。反応の進行とともに，グリセリン以外の高級アルコール，モノグリセライドも留出してきて，二層に分離し，下層はグリセリンが占める。グリセリンが適量たまると，下のコックを開いて，グリセリンを反応容器にもどす。未反応グリセリンは終了後，蒸留し，回収塔に集めてとりだすことができる。

供試まつこう鯨油の特数はつぎのようである。

Acid value 0.7, Sapon. value 131.0, Unsaponifiable matters 38.9%.

上記供試油 70 g と市販一級グリセリン 35 g および触媒として炭酸カリ 0.7 g を用いて真空度 7 mm，浴温 250～260°C で反応させ，b. p. 160～180°C/7 mm の留出油状物を集めた。約5～6時間で留出物が一定となつたので，反応を中止し，放冷後，留出物，残留物ともに分液ロートにとり，多量のエーテルに溶解して，20% 食塩水で充分洗浄後，エーテルを留去した。

留出物，残留物の収量および分析値を第1表に示す。

留出物はほとんどが不ケン化物よりなり，その 93% を占めている。

残留物にはなお少量の不ケン化物を含み，モノグリセライド生成量は留出物，残留物合わせて 25.3 g で，原料油の可ケン化物量より計算すると，約 60% のモノグリセライドの生成量になり，後述のながす鯨油のグリセロリシスに比較して，良い結果を与えている。

Table 1. Glycerolysis of sperm whale oil under reduced pressure.

	Distillates	Residue
Yield (g)	27.5	49.5
Acid value	1.8	1.6
Sapon. value	19.6	153.4
Unsaponifiables (%)	93.1*	3.3
Monoglyceride (%)**	8.6	46.4

* Calculated from the amount of unsaponifiables in the residue.

** Estimated by the Pohle and Mehlenbacher method[3] and expressed as monostearin.

また，原料油および残留物の不ケン化物量より計算すると，原料油中の高級アルコールの 94% が留出していることになり，換言すれば，この数値は原料油中の Wax エステルとグリセリンとの反応率を示すものである。

研究を進めて行けば，さらに反応率を高めることも可能で，まつこう鯨油より高級アルコールを分離し，しかもモノグリセライドを高収率で得ることができると考えられる。

留出物，残留物ともに原料油より多少の酸価の上昇を示しているので，操作中に，一部分解して，遊離の脂肪酸の生成が認められた。

残留物中の不ケン化物をエステルとみなし，これにモノグリセライドを合計すると，約53%になり，その残余の組成をジグリセライド，トリグリセライドあるいは両混合グリセライドより成るものとしても，残留物のケン化価がやや低くなつている。これはアルカリの存在下での加熱によって生じたポリグリセリンと脂肪酸とのエステルが生成したためと思われるが，これについては検討の余地がある。

II. ながす鯨油のグリセロリシスによるモノグリセライドの製造

油脂のグリセロリシスに関する研究は本邦，諸外国でも，非常に多数あるが，Feuge & Bailey[4] によると，モノグリセライドを作る条件として，グリセリンを試料油脂の25～40%使用し，触媒として0.05～0.2%のカ性アルカリあるいはアルコラートを用いた場合，反応温度200～250°C，反応時間1～4時間で反応は平衡に達することを述べている。

私どもはながす鯨油のグリセロリシスによるモノグリセライド製造試験で，上の条件を参考にして，常圧と減圧で行なった。常圧の場合は，動力を用いて，かきまぜながら，炭酸ガスを吹きこむ方法を採用し，減圧の場合は，第1図の装置を改良して使用した。反応終了後，放冷し，分液ロートで未反応グリセリンを除き，触媒の石ケンを除くために所要量の85%リン酸，ケイソウ土を加え，90～100°Cで数分間かきまぜて，ろ過した。このようにして得た反応生成油につき，モノグリセライド含量および混入グリセリンを定量した。グリセリンの定量は，さきの Pohl & Mehlenbacher の過ヨウ素酸法[3] によつた。

供試ながす鯨油は銅触媒で部分水添したもので，その特数はつぎのようである。

Acid value 0.86, Sapon. value 190.1.

上記試料油各400gに市販一級グリセリン100g，触媒としてまつこう鯨油より高級アルコールを蒸留する際に得られた無水の石ケン2gを用いて行なつた。

反応条件および分析値を第2表に示す。

Table 2. Glycerolysis of partially hydrogenated baleen whale oil under atmospheric or reduced pressure.

No.	Bath Temp. (°C)	Pressure (mm Hg)	Time (hr)	Unreacted glycerol (g)	Monoglyceride (%)	Mixed glycerol (%)
1	200	6	5	55	18.9	1.19
2*	230	10	4	33	31.5	3.10
3	250	5	2	37	29.5	3.21
4	250	45	5	30	34.2	3.72
5	230	atmosphere	5	24	39.1	4.69
6	250	atmosphere	5	18	43.7	5.09

* Glycerolysis was carried out on the reaction products of No. 1 which was preliminarily treated with phosphoric acid.

第2表中，Nos. 4, 6 または Nos. 2, 5 を比較して，同じ温度，同じ時間反応させた場合の，常圧と減圧の相異をみると，常圧の方が良いように思われるが，かきまぜによる影響を無視しているので，この点についてはさらに検討の余地がある。

Nos. 2, 4 は温度，時間の多少の相異はあるが，真空度の高低は大して影響のないことを示している。

反応温度200°C，減圧下で行なつたNo. 1が著しく悪い結果を与えている。

表中一番良い結果を示しているNo. 6の条件で，反応開始後，1時間ごとに試料を採取し，モノグリセライド生成量と混入グリセリン量を測定してみると第3表のようになる。

Table 3. Yield of monoglycerides and its glycerol content in the glycerolysis of partially hydrogenated baleen whale oil.

Time (hr)	Monoglyceride (%)	Free glycerol (%)
1	36.2	5.75
2	43.9	7.21
3	43.5	6.14
4	42.9	7.10
5	43.1	8.09
5*	42.8	5.28

* Reaction product was treated with phosphoric acid after glycerolysis.

反応温度250°Cでは，2時間で試料油とグリセリンとのアルコリシス反応は平衡に達し，以後は時間の経過に関せず一定である。

表中最下段の実験は5時間目の試料採取後放冷して，前記実験の処理と同じく，触媒の石ケンを除くために，リン酸，ケイソウ土で処理したもので，この処理を行なうことは多少モノグリセライドの分解を招来する。

第2表，第3表のリン酸処理を行なつたものにつき，モノグリセライド含量と混入グリセリン量との関係を図示すると，第2図のごとくになり，実験範囲内では直線関係が示され，次式が成立する。

$$x = 0.161y - 1.76,$$

ただし　x：混入グリセリン%，

y：モノグリセライド%.

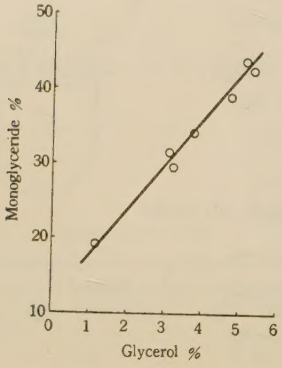

Fig. 2. Relation between the yield of monoglyceride and free glycerol content.

リン酸処理を行なわないものでは，上式を満足しないので，この関係式は同一原料を用い，しかも，反応終了後の処理が同じ場合にのみ成立するようである。

III. モノグリセライドの分子蒸留

モノグリセライドの分子蒸留についてはKuhrら[5]，Wachsら[6]の研究があるが，前者によると41%のモノグリセライドを含む原料油より90%以上の純度のものを34%の収率で得ている。このように，分子蒸留法によると，モノグリセライドを高純度，好収率で濃縮することができるのみならず，脱色，脱臭をも兼ねることができ，さらに，触媒の石ケンを除くことができる。

私どもは当研究所の小型流下式分子蒸留機を使用して実験を行なつてみた。

供試モノグリセライド油はまつこう鯨油混合脂肪酸とグリセリンのモル比1：1.2，240°Cで1.5時間反応させて直接エステル化したもの，および前記の銅触媒で部分水添したながす鯨油をグリセロリシスして得たものをそれぞれ，多量のエーテルに溶解して20%食塩水で充分洗浄後，エーテルを留去，脱水，乾燥したもので，その性状は第4表のごとくである。

Table 4. Properties of crude monoglyceride oils before molecular distillation.

Origin	Neutralization value of mixed fatty acids	Acid value	Sapon. value	Monogly-ceride (%)	m.p. (°C)
Partially hydrogenated baleen whale oil	189.8	1.8	169.4	40.6	37～39
Sperm whale fatty acids	215.8	3.0	179.4	54.2	29～32

これら供試モノグリセライド油の脱ガス条件を第5表に示す。

Table 5. Removal of gas prior to molecular distillation.

Cycle	Monoglyceride oil			
	Partially hydrogenated baleen whale oil		Sperm whale fatty acids	
	Temp. (°C)	Pressure (mm)	Temp. (°C)	Pressure (mm)
1 st	40	3×10^{-1}	40	3×10^{-1}
2 nd	40	$7\sim40\times10^{-3}$	40	1×10^{-1}
3 rd	100	3×10^{-3}	100	4×10^{-2}
4 th	120	3×10^{-3}	120	$7\sim10\times10^{-3}$

脱ガスに際して，まつこう脂肪酸よりのモノグリセライド油は蒸発面を流下するとき，ステイルよりとび出すので，ながす鯨油よりのものに比較して，はなはだ困難であつた。

脱ガス終了後，それぞれ，分子蒸留を行なつた。その条件および各留分の分析値を第6表，第7表に示す。

Table 6. Molecular distillation of the monoglyceride fraction from partially hydrogenated baleen whale oil.

	Dist. temp. (°C)	Pressure (mm)	Yield (g)	Monogly-ceride (%)	Acid value	m.p. (°C)
Original oil			300	40.6	1.8	37～39
Fr.1	120 160	3×10^{-3}	11.5	62.7	6.8	38～41.5
Fr.2	170	2×10^{-3}	13.0	85.9	9.4	46～49.5
Fr.3	180 190	2×10^{-3}	43.3	90.4	4.5	47.5～50
Fr.4	200×2 210×2 220×2	1×10^{-3}	71.0	81.2	1.0	39～43.5
Residue			149.2	6.6	0.4	21～24
Total			288.0	41.9	1.8	

Table 7. Molecular distillation of the monoglyceride fraction from sperm whale fatty acids.

	Dist. temp. (°C)	Pressure (mm)	Yield (g)	Monogly-ceride (%)	Acid value	Sapon. value	m.p. (°C)
Original oil			300	54.2	3.0	179.4	29～32
Fr.1	120 160	5×10^{-3}	18	74.5	11.1	185.5	32～35.5
Fr.2	170	4×10^{-3}	12	93.6	16.7	188.7	37.5～40.5
Fr.3	180 190	3×10^{-3}	70	95.2	4.5	176.1	41～43
Fr.4	200×2 210×2 220×2	2×10^{-3}	77	76.3	1.1	169.5	32.5～35
Residue			121	9.9	0.6	189.2	12～14
Total			298	50.7	2.9	180.8	

第6表，第7表ともに酸価，ケン化価の収支計算がほとんど一致するので，蒸留中の分解は起らないものと認められた。しかし，第6表で収量が不足しているのは，初回の蒸留であつたので，マグネットポンプの作動する送入管に供試油が残留したためと考えられ，また，第7表でモノグリセライド含量の収支が合わないのは，洗浄不充分のために，供試油中に少量のグリセリンが混入していた結果，モノグリセライド含量が高く出たものと考えている。

各留分は，いずれも原料油より融点が高くなつている。

両表を比較して主留分であるFrs.2～4のモノグリセライド純度，収率は，それぞれ，ながす鯨油よりのものでは85%，42%，まつこう脂肪酸よりのものでは86%，53%で純度ではほとんど差はないが，収率ではかなりの差がみられ，後者の方が良い結果を示している。すなわち，当然のことながら，原料油中のモノグリセライド含量の多い方が有利であることを如実に示している。

要　　約

鯨油のグリセロリシスによるモノグリセライド製造および分子蒸留による濃縮を行なつて，つぎのことがわかつた。

(1) まつこう鯨油のグリセロリシスでは，減圧で，グリセリンとともに蒸留する方式を採用すると，不ケン化物の94%を留出させることができ，また，可ケン化物の約60%をモノグリセライドにすることができた。

(2) ながす鯨油のグリセロリシスでは，反応温度200°Cの場合が，著しく悪い結果を与えた。

(3) 同一原料を用い，同様の処理を行なつて得たモノグリセライド油では，モノグリセライド含量と混入グリセリン量との間には，直線的関係が成立することを認めた。

(4) モノグリセライドの分子蒸留による濃縮では，蒸留中の分解はなく，高純度，高収率で濃縮せられ，原料油中のモノグリセライド含量の多いものほど，有利であることを認めた。

文　　献

1) T. P. Hilditch & J. G. Rigg : J. Chem. Soc. 1953, 1774; K. F. Mattil & R. J. Sims : J. Am. Oil Chemists' Soc. 29, 59 (1952); Paix & Cie : Fr. Patent 980.205 (1951); K. F. Mattil & R. J. Sims : U. S. Patent 2.691.664 (1954); G. Y. Brokaw & M. I. Van Graafeiland : Brit. Patent 731.388 (1955).

2) E. M. Meade : Brit. Patent 610.710 (1948).

3) W. D. Pohle & V. C. Mehlenbacher : J. Am. Oil Chemists' Soc. 27, 54 (1950).
4) R. O. Feuge & A. E. Bailey : Oil & Soap. 23, 259 (1946).
5) N. H. Kuhrt, E. A. Welch & F. J. Kovarik : J. Am. Oil Chemists' Soc. 27, 310 (1950).
6) W. Wachs & Chr. Heine : Fette und Seifen 54, 760 (1952).

まつこう鯨油の利用に関する研究（第2報）

塩素化アルコール（1）

不飽和アルコールの塩素化およびその硫酸塩について

森　幹男・広井　治

STUDIES ON THE UTILIZATION OF SPERM WHALE OIL—II

Chlorinated higher fatty alcohol (1)

Addition of chlorine to unsaturated higher fatty alcohols and sodium sulfates of the chlorinated products

Mikio Mori and Osamu Hiroi

Oleyl alcohol and higher fatty alcohols from sperm whale oil (Table 1) were chlorinated with dry chlorine at a low temperature, and the chlorination was confirmed to occur exclusively at double bonds. The chlorinated alcohols were higher in refractive index, specific gravity and viscosity than the original alcohols (Table 2). With chlorosulfonic acid these chlorinated alcohols were derived to sulfate esters which were successively neutralized with sodium hydroxide. During the neutralization, dechlorination was not observed (Table 3). Both sodium salts thus obtained from oleyl alcohol and fatty alcohols of sperm whale oil did not show any appreciable difference in solubility and surface tension, but the former had a lower foam volume than the latter, as shown in Tables 4, 5 and 6.

ま　え　が　き

戦後，電気洗たく機の普及と相まつて，高級アルコール洗剤が一般家庭にも大いに利用されるようになり，その需要が急激に増大してきている。洗剤の形状も種々工夫されて，粉末または粒状として大部分が用いられるようになつたが，一面，その吸湿性が欠点として大きくクローズアップされて，その改善が要望されている。

不飽和アルコールの硫酸塩は飽和アルコールのそれに比較して溶解性にすぐれ，また，洗浄性も劣らぬことは衆知であるが，不飽和アルコールは硫酸化に際して，末端のヒドロキシル基のみならず，二重結合にも硫酸基が入り，これが吸湿性の原因と考えられ，新野ら[1]はオレイルアルコールを硫酸化して得られる化合物の一つの Na 10-oxystearyl 1-ol-10-sulfate を純粋に合成したが吸湿性がはなはだしく，融点測定が困難であつたことを述べている。

また，不飽和アルコールの二重結合の保護を目的とした，硫酸化に関する特許も多数見うけられる[2]。

私どもは不飽和アルコールの二重結合を塩素であらかじめ封鎖して，硫酸化を行ない，ヒドロキシル基にのみ硫酸を結合せしめることにより，吸湿性が改善されるのではないかと考え，本研究を行なつた。

本報においては，オレイルアルコール，まつこう鯨油アルコールの二重結合に塩素を添加して，その性状およびそれらより作つた硫酸エステルソーダ塩の性質を調べた結果を報告する。

この研究は 1955 年 1 月～7 月に行なつた。

実験および考察

I.　不飽和アルコールの塩素化

塩素化はかきまぜ器をとりつけた三ツ口フラスコに原料アルコール，溶剤として四塩化炭素をその1.5～3倍重量を入れ，－15°Cのブラインにひたして冷却し，かきまぜながら，乾燥塩素ガスを通して行なつた。塩素化の終点は反応液の温度降下をもつてし，のち室温で過剰の塩素を窒素ガスを通じながら，減圧で除き，さらに減圧加温して溶剤を除いた。

まつこう鯨油アルコールの塩素化に際しては－5 °C以下では結晶が析出してくるので溶剤を多く用いた。

供試アルコールの特数は第1表のごとくである。

Table 1. Properties of original alcohols used for chlorination.

	Expt. no.	Iodine value	Hydroxyl value	n_D^{30}
Oleyl alchol	1, 2	90.6	206.5	1.4575
	3, 4	91.0	206.6	1.4575
Alcohols from sperm whale oil	5	60.6	213.4	1.4538

塩素化の条件および生成物の性質は第2表のとおりである。

Table 2. Chlorination and properties of chlorinated alcohols.

No.	Chlorination		Chlorinated alcohols					
	Temp. (°C)	Time (hr)	Iodine value	Hydroxyl value	Cl (%)	n_D^{30}	D_4^{30}	Molecular refraction
1	−10	10	0.2	103.1	19.1	1.4747	0.9938	95.44
2	− 5	5.3	0.2	125.5	20.0	1.4734	0.9895	95.65
3	−10	10	0.1	91.1	20.6	1.4757	0.9995	95.13
4	− 5	6	0.3	121.5	19.6	1.4733	0.9921	95.42
5	− 7	5.5	0.1	156.6	13.5	1.4642	−	−

塩素化アルコールの計算塩素含量はNos. 1, 2では20.2%，Nos. 3, 4は20.3%，No. 5は14.5%で，それぞれ実測値とほとんど等しく，またヨウ素価がほとんどないので，－5～－10°Cの反応温度では塩素は二重結合にのみ添加し，置換反応はまつたく行なわれなかつたものと考えられる。

つぎに，塩素化アルコールのヒドロキシル価はオレイルアルコールよりの計算値165.3，まつこう鯨油アルコールよりの182.2に比較していずれも低く，かつ不同である。後述の第3表に示すように，塩素化アルコールの硫酸化率が，いずれも約90%であることよりして，ヒドロキシル基が置換されて，このようにヒドロキシル価が小さくなつたとは思えない。これは塩素化脂肪酸の中和価，塩素化油脂のケン化価が，いずれも計算値より高くなる現象が一般に認められている[3]のと同じく，測定時におけるアルカリによる脱塩素の結果と思われる。

屈折率は原料アルコールより高く，比重も大きくなつており，いずれも多少の差がみられ，したがつて，これより計算した分子屈折も理論値はNos. 1, 2では96.25，Nos. 3, 4では96.29に近いが，多少の開きがある。

また塩素化アルコールは原料アルコールに比較してはなはだしく粘ちようである。

II. 塩素化アルコールの硫酸化

このようにして得た塩素化アルコールをクロールスルホン酸で硫酸化し，中和してソーダ塩となした。

すなわち，塩素化アルコール50 gを四塩化炭素100 mlに溶かし，氷冷して，かきまぜながら，クロールスルホン酸を20～30分間に滴下し，5～10°Cで反応せしめる。のち，10°C以下に30～60分かきまぜを続行し，充

分反応せしめ，のちメタノールを 15～20 ml 添加し，飽和カ性ソーダ液で 10°C 以下で中和する。中和後，湯浴上で減圧下，かきまぜながら溶剤を除く。生成物はいずれも軟固体であつた。

塩素化アルコールの硫酸エステルソーダ塩の調製条件および分析値を第3表に示す。

Table 3. Sulfation and analysis of the products.

Code	Chlorinated alc.	Sulfation	Sodium sulfates of chlorinated alcohols					
			Moisture (%)	Insoluble matter in EtOH (%)	Excess alkali *	Combined H_2SO_4 (%)	Rate of sulfation (%)	Combined Cl ** (%)
A	1	Open	1.8	6.8	0.58	16.9	88.9	20.1
B	1	Open	3.1	9.3	0.24	17.6	90.0	–
C	4	Under N_2	2.3	7.6	0.54	18.0	89.4	19.6
D	2	Vacuum	2.8	4.6	0.46	18.5	89.4	–
E	5	Vacuum	1.3	4.9	0.68	20.6	92.0	13.9

* Figures indicate mg of potassium hydroxide per 1 g of sodium sulfate.

** Cl % was estimated on the fatty material obtained after hydrolysis of the sodium sulfates with 1N-H_2SO_4.

硫酸化条件として，クロールスルホン酸の滴下を開放で，また生成塩化水素を追い出すために，窒素ガスを吹きこみながら，あるいは減圧で行なつてみたが，硫酸結合率は，いずれも 90% 前後で，大略一致しているので，このような硫酸化条件の差異は大して認められなかつた。

また生成硫酸エステルソーダ塩を 1N-H_2SO_4 で加水分解して得た脂肪質中の塩素を定量した結果は原料の塩素化アルコール中の塩素量とほとんど一致するので，該アルコールの硫酸エステルソーダ塩の調製中に，すなわちカ性ソーダにて中和する際に塩素の脱落しないことを認めた。さきに塩素化アルコールのヒドロキシル価の低いのは測定時のアルカリによる脱塩素の結果と推定したことと相反するが，その理由は現在のところ不明である。

III. 塩素化アルコール硫酸エステルソーダ塩の性質

塩素化オレイルアルコールより作つた硫酸エステルソーダ塩 (D)，および塩素化まつこう鯨油アルコールよりの硫酸エステルソーダ塩 (E) の溶解性およびこれらの水溶液の表面張力，起ほう性を調べてみた。

1) 溶 解 性

硫酸エステルソーダ塩 D，E の種々の濃度の水溶液を調製し，濁りの程度を観察した結果を第4表に示す。

Table 4. Solubility in water.

		0.01%	0.02%	0.05%	0.1%	0.2%	0.5%
29°C	D	+	+	−	−	−	−−
	E	+	+	+	−	−	−−
50°C	D	+	+	+	−	−	−
	E	+	+	+	+	−	−

Note : + Clear, − Cloudy.
D…Sodium sulfate of chlorinated oleyl alcohol.
E…Sodium sulfates of chlorinated fatty alcohols from sperm whale oil.

上記表より，概して D よりも E の方が幾分溶解性がよいように思われるが，その差は僅少である。

塩素化したオレイルアルコールの硫酸エステルソーダ塩がもとのオレイルアルコールの硫酸エステルソーダ塩に劣らず，溶解度のよいことを Weil, Stirton ら[4] は述べており，また私どもの場合でも，不純物のためか 50°C

に加温しても幾分濁りがみられる程度で，溶解性はすぐれている。

2) 表面張力

DおよびEの各濃度の水溶液を調製し，Du Nouy の Tension Meter で表面張力を測定した結果を第5表に示す。

Table 5. Surface tension of aqueous solution (Dyne/cm at 27°C).

	0.01%	0.02%	0.05%	0.1%	0.2%	0.5%
D	34.4	33.7	33.7	32.2	32.2	32.2
E	35.4	33.7	33.7	33.0	32.2	32.2

DもEも，ともに測定範囲の濃度では表面張力は低く，両者の差は認められなかつた。

上野ら[5]が測定したラウリル，セチルおよびオレイルアルコールの各硫酸エステルソーダ塩の水溶液の 25°C における表面張力と比較してみると，純度，測定温度の差（2°C）があるにしても，0.01% 程度の低濃度の水溶液ではD，Eともに上記アルコールよりのものよりかなり低い。また，0.5%程度の高濃度の水溶液ではラウリルアルコールのそれには多少劣るが，セチルアルコールのものよりすぐれ，オレイルアルコールのそれより幾分よい。

3) 起ほう性

起ほうは，かならずしも洗浄作用に必要な条件ではないが，一般に，よく起ほうするものは洗浄作用が大きく，また最低表面張力値を示す場合がもつともよく起ほうするものでもなく，それより，一般に高い濃度で最高の起ほう力を示すのが普通である。したがつて，測定には 0.5% 水溶液を用い，Stiepel のあわ数測定器を改良した 1l 容量のものを使用した。

その測定結果を第6表に示す。

Table 6. Foaming properties.*

		Foam number	Foam volume	Foam volume/Foam number
29°C	D	19.0	469.0	24.7
	E	14.0	583.0	41.6
50°C	D	12.0	484.0	40.3
	E	5.0	1177.0	235.4

* Estimated by the improved Stiepel method on 0.5% solution.

表に見られるように，DはEよりあわ数では多く，温度が高くなると，いずれも減少している。あわ量ではDが多少Eに劣るが，温度が高くなるとEのあわ量は非常に大きい。これはEのなかに飽和アルコールの硫酸エステルソーダ塩が混入しているためと考えられる。したがつて，あわ数に対するあわ量，すなわち比容はDがEより，特に 50°C で，はなはだしく大きくなつている。

上野ら[5]のラウリル，セチルおよびオレイルアルコールの各硫酸エステルソーダ塩のあわ数の測定結果では，温度が高くなると多くなつているのに反し，私どもが作つた塩素化アルコールの硫酸エステルソーダ塩では逆に減少している。

要　　約

オレイルアルコール，まつこう鯨油アルコールをそれぞれ塩素化して得たものの性状およびそれらの硫酸エス

テルソーダ塩の性質を調べてみた。

(1) 低温で乾燥塩素ガスを通すことにより，アルコールの二重結合にのみ塩素は添加されて，置換反応は起らない。

(2) 塩素化アルコールは，もとのアルコールに比し，屈折率は高く，一般的に比重は大きく，かつ粘ちようである。

(3) 塩素化アルコールより硫酸エステルソーダ塩を作る際に，塩素の脱落しないことを認めた。

(4) 両アルコールよりの硫酸塩は溶解性ではその差は僅少で，表面張力では，いずれも 0.01～0.5% 濃度では，かなり低く，すぐれている。あわ数では温度が高くなると減少し，あわ量は逆に大きくなり，特にまつこう鯨油アルコールの塩素化したものは大きなあわ量を示した。

文　　献

1) 新野，小西，藤田，渡辺：油脂化協誌 2. 12 (1953).

2) D. R. Patent, 558.296; 565.040; 564.760; 639.626; 648.448.
E. Patent, 382.942 ; 479.482.
U.S. Patent 1.981.901; 2.075.914; 2.075.915; 2.079.347; 2.098.114; 2.099.214; 2.150.559; 2.199.398; 2.199.399.

3) 広瀬，下村：工化 32. 233 (1929).
田中，小林，高山：工化 37. 447 (1934).
松本，岩井：工化 43. 24 (1940).
岩井：工化 44. 435 (1941).

4) J. K. Weil, A. J. Stirton & E.W. Maurer: J. Am. Oil Chemists' Soc. 32. 148 (1955).

5) 上野，横山，岩倉：工化 38. 1333 (1935).

6) 麦島：〃合成洗滌剤及浸透剤〃 p.130 (1939).

まつこう鯨油の利用に関する研究 (第3報)

塩素化アルコール (2)

アルキル硫酸ソーダ塩の吸湿性について

森 幹男・広井 治

STUDIES ON THE UTILIZATION OF SPERM WHALE OIL—III

Chlorinated higher fatty alcohol (2)

Hygroscopic nature of sodium alkyl sulfates

Mikio Mori and Osamu Hiroi

Hygroscopic nature of sodium sulfates derived from four fatty alcohols, lauryl, cetyl, oleyl and chlorinated oleyl alcohols, was examined (Tables 1~3). Contrary to expectations, it was found that sodium sulfate of chlorinated oleyl alcohol was similar to that of oleyl alcohol in hygroscopic nature and those of lauryl and cetyl alcohols were also fairly hygrosopic (Figs. 1 and 2).

The relation between the moisture absorbed by these sodium alkyl sulfates and time strictly obeyed the Bamgham's equation for the adsorption velocity.

ま え が き

高級アルコール洗剤は，一般に，吸湿性に富むといわれているが，これについての研究は，いまだ見あたらない。ただ，Godbole, Joshi[1] が無水のソーダおよびカリ石ケンについて吸湿性を調べ，カリ石ケンが吸湿性に富むことを明らかにし，また川口，登[2] が中性およびアルカリ石ケンの水分吸収曲線を求めているのを見るにすぎない。

前報で述べた塩素化アルコールの硫酸エステルソーダ塩は硫酸基が末端のヒドロキシル基にのみ入つているので吸湿性がなくなるのではないかと考え，ラウリル，セチル，オレイル各アルコールおよび塩素化オレイルアルコール (9.10-Dichloroctadecyl alcohol) のそれぞれの硫酸エステルソーダ塩を調製し，吸湿性を調べた。

この研究は1955年7月~11月に行なつた。

実験および考察

前報の塩素化アルコールの硫酸化と同様に原料アルコールを適量の四塩化炭素に溶解し，氷冷下，減圧でかきまぜながら，計算量の1.1倍のクロールスルホン酸を滴下して硫酸化した。その際，反応温度は5°C以下に保つようにした。その後，30分かきまぜを続行して，充分反応させ，適量のメタノールを添加後，冷却下，かきまぜながら，飽和カ性ソーダ液で中和し，減圧で溶剤を留去した。

粗製硫酸エステルソーダ塩は局方アルコールに溶解して熱ろ過し，食塩等の無機物を除き，アルコール留去後，エーテルで未反応高級アルコールを除き，乾燥器中95±5°Cで恒量になるまで乾燥して試料とした。

原料のラウリル，セチル，オレイルおよび塩素化オレイル各アルコールの特数を第1表に示す。

Table 1. Properties of fatty alcohols used for sulfation.

Alcohols	Iodine value	Hydroxyl value	Cl (%)
Lauryl	0.6	286.9	—
Cetyl	–	233.7	—
Oleyl	92.2	207.0	—
Chlorinated oleyl	–	124.3	19.3

なお，塩素化オレイルアルコールのヒドロキシル価については，前報を参照されたい。

このようにして得たラウリル，セチル，オレイル各アルコールの硫酸エステルソーダ塩は，いずれも粉末状であるが，塩素化オレイルアルコールのそれは軟固体で，粉末状に得られなかつた。

各アルコールの硫酸エステルソーダ塩の分析値を第2表に示す。

Table 2. Analysis of sodium alkyl sulfates.

Alkyl	Moisture (%)	Excess alkali*	Combined H_2SO_4 (%)	
			Found	Calcd.
Lauryl	1.0	0.13	30.6	33.0
Cetyl	1.5	0.14	27.4	28.7
Oleyl	0.8	0.82	23.8	26.3**
Chlorinated oleyl	0.6	0.33	20.7	22.4

* Figures indicate mg of potassium hydroxide per 1 g of sodium sulfate.

** Percent of H_2SO_4 attached to hydroxyl radical.

上表で，結合硫酸価の実測値が計算値に比較してやや小さいので，精製不充分ではあるが，この程度では，吸湿性の試験に大きな支障をきたすとは考えられないので，そのまま試験に供した。なお，オレイルアルコールの硫酸ソーダ塩は単一の Sodium oleyl sulfate のみならず，種々の硫酸化物の混合物である。

これら硫酸ソーダ塩の性質を調べる一端として，溶解性を調べてみた。0.01～1.0% の各種濃度の水溶液を調製し，室温（20°C）での状態をみると，第3表のとおりである。

Table 3. Solubilities of sodium alkyl sulfates at 20°C.

Alkyl	0.01%	0.02%	0.05%	0.1%	0.2%	0.5%	1%
Lauryl	+	+	+	+	+	+	+
Cetyl	+	+	−	−	−	−	−
Oleyl	+	+	+	+	+	+	+
Chlorinated oleyl	+	+	+	+	+−	+−	+−

Note : + Transparent, − Cloudy.

ラウリル，オレイル両アルコールの硫酸ソーダ塩は，いずれも試験した範囲では，透明に溶けたが，これに対して，セチルアルコールの硫酸ソーダ塩は 0.01% では透明であるが，これより濃くなると乳濁し，0.05% 以上になると，白色沈でんが生じた。しかし，50°C に加温すると 1 %でも無色透明に溶けた。

塩素化オレイルアルコールの硫酸ソーダ塩は 0.1% 以下の低温度では無色透明であるが，0.2% 以上になると

乳濁はしないが透明ではない。この溶液の透過率を光電比色計で測定（波長 430 mμ）すると，98% 以上であり，50°C に加温して測定しても変化せず，濃度が増してもそれほど混濁度が増さないので，なにか不純物の混在による影響と思われる。

吸 湿 性 試 験

上記のラウリル，セチル，オレイルおよび塩素化オレイル各アルコールの硫酸ソーダ塩を100°C の乾燥器中で恒量になるまで乾燥後，それぞれ 5 g を 50 ml のビーカーに精ひようして，底部に水を満たして内部を蒸気で飽和させたデシケーター中に長期間放置して，適時ひよう量し，吸湿水分量を求めた。試験開始時の試料重量に対する吸温水分量を百分率で表わした数値と放置日数との関係をグラフで示すと第 1 図になる。

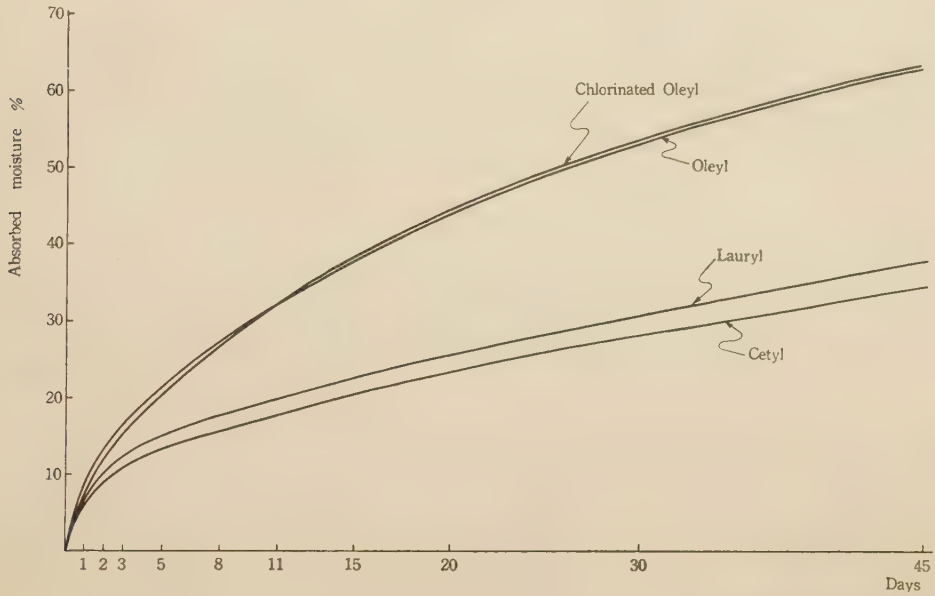

Fig. 1. Absorption of moisture by sodium alkyl sulfates in the lapse of time.

吸湿曲線はきれいなほう物線を画き，ラウリル，セチル両アルコールの硫酸ソーダ塩が，予想外に吸湿性であることを示している。また，塩素化オレイルアルコールの硫酸ソーダ塩もオレイルアルコールの硫酸ソーダ塩と同様な吸湿性を示し，二重結合に塩素を添加しても，吸湿性の防止には効果のないことが明らかである。

つぎに，吸湿性の程度をみると，ラウリル，セチルの両アルコールの硫酸ソーダ塩はオレイル，塩素化オレイル両アルコールの硫酸ソーダ塩よりかなり低い。

また，第 1 図の結果は Godbole, Joshi が種々の無水ソーダおよびカリ石ケンについて同様な吸湿性試験を行なつて得た吸湿曲線とその傾向が似ている。

Bangham[3] はガラスによるアンモニアの吸着速度式として次式を与えている。

$$x = kt^n, \qquad (1)$$

ただし　x：吸着量，　t：時間.

(1) 式は Freundlich の恒温吸着式と類似の型であるが，吸湿曲線がこの式で表わされるには吸湿水分と時間との両対数が直線関係にあればよい。この関係を求めてみると第 2 図のように直線が得られる。

したがつて，高級アルコール硫酸ソーダ塩の吸湿速度式は (1) 式で表わされる。

ちなみに，各アルコールの硫酸ソーダ塩の k, n を求めると第 4 表のようになる。

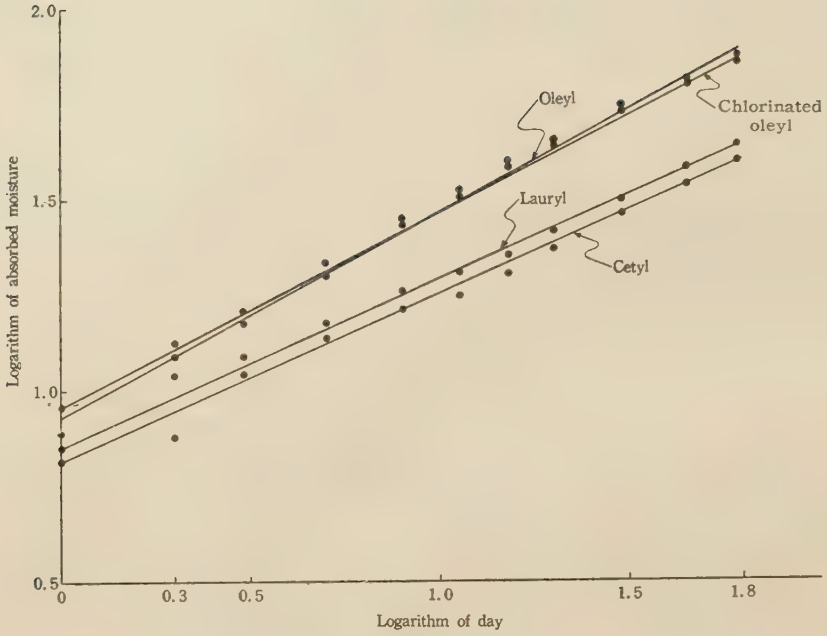

Fig. 2. Relation between absorbed moisture and lapse of time.

Table 4. Constants, k and n, of sodium alkyl sulfates.

Alkyl	k	n
Lauryl	7.670	0.4141
Cetyl	6.522	0.4340
Oleyl	9.365	0.5095
Chlorinated oleyl	8.401	0.5437

つぎに，2カ月経過後の状態をみると，オレイル，塩素化オレイル両アルコールの硫酸ソーダ塩はあめ状を呈し，流動する。一方，ラウリルアルコールの硫酸ソーダ塩は，やや湿つた状態，セチルアルコールの硫酸ソーダ塩は外観上吸湿試験開始時とほとんど変わらなかつた。

要　　約

ラウリル，セチル，オレイル，塩素化オレイル各アルコールの硫酸ソーダ塩を作り，吸湿性を調べてみた結果，予期に反し，塩素化オレイルアルコールの硫酸ソーダ塩がオレイルアルコールの硫酸ソーダ塩とほとんど同様に吸湿すること，およびラウリル，セチル両アルコールの硫酸ソーダ塩もかなり吸湿することを認めた。

またこれらアルコールの硫酸ソーダ塩の吸湿水分と時間との関係は Bangham の吸着速度式によく適合した。

文　　献

1) Godbole und Joshi: Allgem. Ol- und Fett-Ztg. 27. 77 (1930).

2) 川口　登：工化 57. 573 (1954).

3) D. H. Bangham: Froc. Roy. Soc. 155A. 481 (1924).

まつこう鯨油の利用に関する研究 (第5報)

セチルエーテル硫酸ソーダの諸性質について

森 幹男・広井 治・永井孝子

STUDIES ON THE UTILIZATION OF SPERM WHALE OIL—V

Properties of sodium cetyl ether sulfates

Mikio Mori, Osamu Hiroi and Takako Nagai

Polyethylene glycol cetyl ethers, having two, four, six or twelve ethylene oxide groups, were synthesized, by heating cetyl alcohol with ethylene oxide at 180～190°C in the presence of potassium hydroxide as cata'yst. After being purified,[2] these ethers were then converted to the corresponding sodium sulfates by the method described in the second paper of this series (Table 1).

Properties of these sodium salts, such as solubility, surface tension, interfacial tension, soil removal, foaming property and hygroscopic nature, were examined, and the results are shown in Tables 2～9 and Figs. 1～5. Sodium sulfate of cetyl alcohol added with two moles of ethylene oxide group was equal or rather superior to sodium sulfate of cetyl alcohol as detergent.

ま え が き

まつこうアルコールの飽和成分であるセチルアルコールの硫酸ソーダ塩がすぐれた界面活性剤であることは，よく知られており，製品は粉末固体として得られ，吸湿性も問題になるほど認められないが，ラウリル，オレイル各アルコールの硫酸ソーダ塩より溶解性の劣ることが欠点とされている。そこで，セチルアルコールをエチレンオキシドと付加縮合させ，のち硫酸ソーダ塩となし，親水性を付与すれば溶解性を向上させるだけでなく，界面活性剤としての性質が改良されるのではないか，またこの際，付加縮合させるエチレンオキシドのモル数を変えれば当然界面活性剤としての諸質性が多少とも変わるのではないかと予想した。

エチレンオキシドを縮合させ，のち硫酸ソーダ塩に導くことは Braude ら[1] がラウリルアルコールについて行なつており，原料アルコールの硫酸ソーダ塩より湿潤力がすぐれ，またエチレンオキシドの付加モル数が2～4のときが，あわ立ちが特によいことを報告している。

私どもはセチルアルコールにつきエチレンオキシドを2，4，6，12モル付加縮合させてから硫酸ソーダ塩とし，その諸性質を調べてみた。

この研究は1957年1月～10月に行なつた。

実験および考察

I. 試 料 の 調 製

1) セチルアルコール

原料のセチルアルコールはまつこうアルコールから遠心機により固体部を分取し，これを水素添加後，真空蒸留してセチルアルコール留分として得たもので，その特数はつぎのようである。

m.p. 45.2～46.9°C, Hydroxyl value 231.4, Iodine value 0.3.

2) セチルアルコールとエチレンオキシドとの縮合

セチルアルコールに触媒として粉末カ性カリを5％添加し，充分脱ガス，脱水を行なつたのち，濃厚カ性ソーダ液で洗浄，粒状カ性ソーダをつめた乾燥塔を通して精製したエチレンオキシドを吹きこみ，180～190°Cで反応させた。反応物の重量増加により，それぞれ2モル，4モル，6モル，12モル付加のポリオキシエチレングリコールセチルエーテルを得た。これらのエチレンオキシド付加物の精製は川村らの方法[2]によつて行なつた。すなわち，付加物をベンゼン—アルコール(1：1)混液に溶かし，活性炭10％を添加して，脱色，ろ過する。ろ液は硫酸の50％アルコール溶液で中和，B.T.B試験紙でpHを7.0～7.2に調節する。中和後，濃縮して，さらにベンゼンを加え，ボウ硝を除き，溶剤を留去してポリオキシエチレングリコールセチルエーテルの精製物を得た。

3 ポリオキシエチレングリコールセチルエーテルの硫酸ソーダ塩の合成

セチルアルコールおよびエチレンオキシド付加物の硫酸化は本研究の第2報[3]と同じく，四塩化炭素を溶剤とし，クロールスルホン酸で減圧下に行なつた。セチルアルコールおよびエチレンオキシド付加物の硫酸ソーダ塩は，また純エタノールで処理して不溶性無機物を除き，さらにメチルエチルケトンに温時溶かして，遠心分離を行ない，可溶性未反応物を除いた。しかし，付加モル数が多くなるにつれて遠心分離による分別が困難になり，12モル付加物ではメチルエチルケトン精製を行なわなかつた。

セチルアルコールおよび2モル，4モル，6モル，12モルのエチレンオキシド付加物ならびにこれらの硫酸ソーダ塩の分析値を第1表に示す。

Table 1. Analysis of polyoxyethylene glycol cetyl ethers and their sodium sulfates.

Number of ethylen oxide group	Cetyl ether		Sodium sulfate		
	Hydroxyl value		Excess alkali*	Combined H_2SO_4 (%)	
	Found	Calcd.		Found	Calcd.**
0	231.4	—	0.07	28.9	28.5
2	175.4	169.8	0.16	23.3	23.2
4	143.5	134.1	0.21	20.3	19.9
6	122.4	110.8	0.19	16.6	17.5
12	88.8	72.8	0.52	12.5	13.4

* Figures indicate mg of potassium hydroxide per 1 g of sodium sulfate.

** On the basis of hydroxyl value.

第1表よりセチルアルコールにエチレンオキシドを付加させた場合，重量増加により反応の終点を決定すると，ヒドロキシル価では実測値が計算値より大きくなり，かつ付加モル数が多いほどこの差は増大している。このように実測値が計算値より大きな数値を示すのは，生成物中にヒドロオキシ化合物であるポリオキシエチレングリコールが含有されているためと考えられる。また，これら付加物の硫酸ソーダ塩の実測した結合硫酸価と実測ヒドロキシル価より計算した結合硫酸価とが，よく一致していることからもポリオキシエチレングリコールの存在は確実と思われる。これはエチレンオキシド付加の際，エチレンオキシドを充分に乾燥したにもかかわらず，反応器中に随伴してきた微量の水分がエチレンオキシドと反応し，ポリオキシエチレングリコールが生成したものと推察している。

このような現象は尾崎[4]がラウリン酸にエチレンオキシドを付加させた場合に，重量増加より求めた付加モル数がケン化価より求めたモル数より常に大きいことを認め，少量のジエステルの生成を推定したのと類似している。

つぎに，エチレンオキシド付加物の分子量をベンゼンの氷点降下法により求めると，2モル，4モルのごとき付

加モル数が少いものでは，計算値よりかなり高い数値が得られ，6モルでは585.5，12モルでは791.0で重量増加より求めた分子量はそれぞれ506.4，771.4で付加モル数が，12モルになると非常に近い値を示している。ベンゼンの氷点降下法による分子量の測定については，いまだ検討を要するといわれ[5]，事実，私どもも上記のような結果を得ている。

以上のことから，私どもの得たポリオキシエチレングリコールセチルエーテルはそれぞれ目的とするモル数のエチレンオキシドを正確に含むという保証は得られなかつたが，第1表にあげた分析値を示す硫酸ソーダ塩を用いて，以下述べる諸性質を調べてみた。なお，硫酸ソーダ塩は無付加物，2モル，4モル付加物では固体であるが，6モルとなると非常にやわらかく，12モル付加物と同様に，粉末状には得られなかつた。

II. 溶　解　性

セチルアルコールおよびエチレンオキシド付加物の硫酸ソーダ塩の0.1，0.2，0.5，1.0，2.0%の水溶液を伊藤B-2型分光光電光度計により610mμにおける透過率を20°C，40°Cで測定して，溶解性を調べてみた。その結果を第2表に示す。

Table 2. Percentage transmittance of aqueous solution of sodium cetyl ether sulfates.

Temp. (°C)	g/100 ml	Number of ethylene oxide group				
		0	2	4	6	12
20	0.1	26	79	95	100	99
	0.2	3	51	74	100	97
	0.5	0	20	49	96	98
	1.0	0	2	27	75	98
	2.0	0	0	8	42	95
40	0.1	82	100	98	98	100
	0.2	62	99	100	99	95
	0.5	36	97	97	96	96
	1.0	14	95	91	96	94
	2.0	0	96	87	91	96

第2表より20°Cではセチルアルコールの硫酸ソーダ塩はほとんど溶けないが，エチレンオキシド2モル付加すると0.1%，4モルでは0.2%，6モルになると1%でも，かなり溶けることがわかる。また，40°Cではセチルアルコールの硫酸ソーダ塩は0.1%で，やや溶けるにすぎないが，エチレンオキシド2モル付加すると2%の高濃度でも透明に溶ける。したがつて，セチルアルコールに2～4モル付加することにより，硫酸ソーダ塩はもとのセチルアルコールの硫酸ソーダ塩より，かなり溶解性を向上することができる。

III. 表　面　張　力

セチルアルコールおよびエチレンオキシド付加物の各硫酸ソーダ塩を新たに煮沸した蒸留水に溶かして一夜放置後，45±0.1°Cの恒温そう中で滴数計により蒸留水および試料溶液の滴数を測定し，比表面張力を求めた[6]。なお，エチレンオキシドを12モル付加したポリオキシエチレングリコールセチルエーテルについても同様に測定を行なつた。その結果を第3表および第1図に示す。ただし，蒸留水の45°Cにおける滴数は71.2であつた。

また，比表面張力がほぼ一定値を示す濃度として1%溶液を選び，エチレンオキシドの付加モル数と比表面張力との関係を求めてみると第2図のようになる。

Table 3. Specific surface tension of aqueous solution of sodium cetyl ether sulfates.

g/100 ml	Number of ethylene oxide group					
	0	2	4	6	12	12*
0.05	0.515	0.548	0.624	0.613	0.642	0.516
0.1	0.494	0.527	0.571	0.598	0.610	0.467
0.2	0.485	0.481	0.543	0.573	0.603	0.455
0.5	0.442	0.434	0.505	0.520	0.571	0.443
1.0	0.431	0.430	0.467	0.500	0.550	0.436

* Polyoxyethylene glycol cetyl ether.

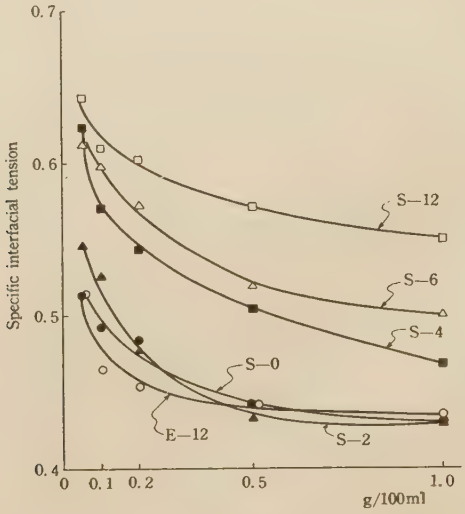

Fig. 1. Relation between specific surface tension and concentration of aqueous solution.
S–number : Sodium cetyl ether sulfate, of which number indicates mole of added ethylene oxide.
E–12 : Cetyl ether, of which 12 indicates number of ethylene oxide group.

これらの図表より，セチルアルコールおよびエチレンオキシド2モル付加物の硫酸ソーダ塩は同程度に比表面張力が小さく，エチレンオキシドの付加モル数が多くなるにしたがつて，比表面張力—濃度曲線は上方に向つている。

また，エチレンオキシドを12モル付加したポリオキシエチレングリコールセチルエーテルはその硫酸ソーダ塩より比表面張力は低く，セチルアルコールの硫酸ソーダ塩とほとんど同じである。このように比表面張力が低いのは疎水基と親水基とがバランスしているためで，エチレンオキシドを4モル以上付加して硫酸ソーダ塩にすると親水性が増してくるのでバランスを失い，比表面張力が高くなる。第2図はこれを示すもので，表面張力の点ではセチルアルコールにエチレンオキシドを約2モル付加して硫酸ソーダ塩とするのがよいと考えられる。

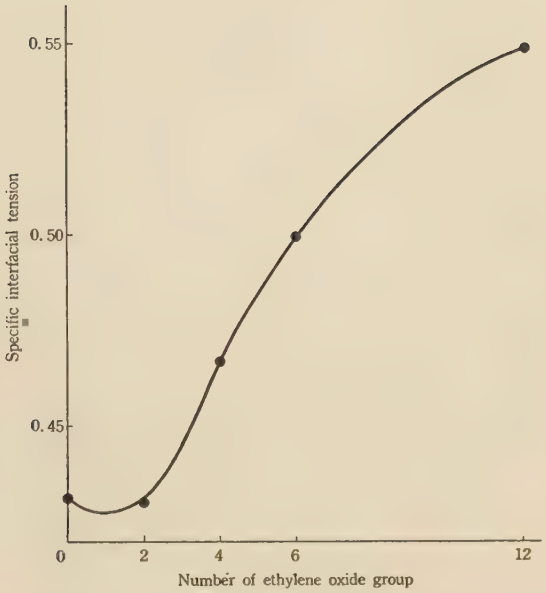

Fig. 2. Relation between specific surface tension and number of ethylene oxide group of sodium cetyl ether sulfates (1g/100 ml).

IV. 界 面 張 力

前記表面張力の測定と同様に，45 ± 0.1°C の恒温そう中で，白灯油（JIS K2203の1号品）を用いて比界面張力を求めた[6]。なお，エチレンオキシド12モル付加したポリオキシエチレングリコールセチルエーテルについても同様にして測定した。これらの結果を第4表，第3図に示す。ただし，蒸留水の滴数は27.3であつた。

Table 4. Specific interfacial tension of aqueous solution of sodium cetyl ether sulfates.

g/100 ml	Number of ethylene oxide group					
	0	2	4	6	12	12*
0.05	0.038	0.064	0.073	0.084	0.089	0.170
0.1	0.035	0.055	0.065	0.075	0.080	0.123
0.2	0.031	0.043	0.054	0.066	0.071	0.088
0.5	0.019	0.029	0.036	0.047	0.058	0.059
1.0	0.014	0.026	0.033	0.041	0.051	0.045

* Polyoxyethylene glycol cetyl ether.

これらの図表よりセチルエーテル硫酸ソーダ塩のエチレンオキシド付加モル数が多くなるにしたがつて，比界面張力—濃度曲線は上方に向つており，界面活性は低下している。また，エチレンオキシド12モル付加のセチルエーテルはその硫酸ソーダ塩と同様に界面活性は低い。

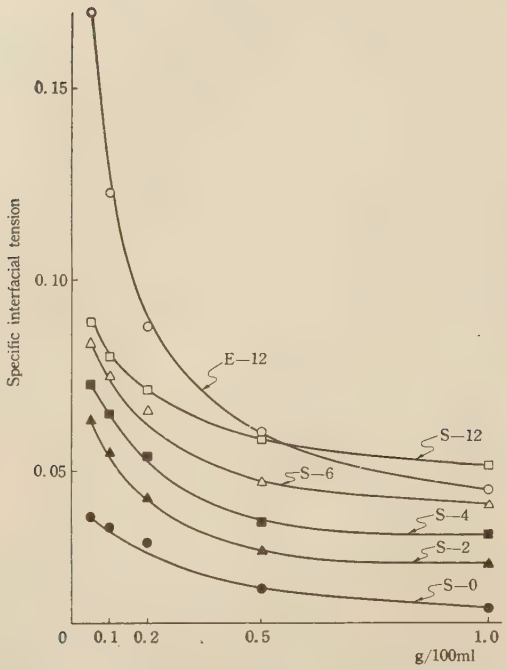

Fig. 3. Relation between specific interfacial tension and concentration of aqueous solution.
S-number, E-12 : See Fig. 1.

V. 洗浄力試験

セチルアルコールおよびエチレンオキシド2, 4, 6, 12モル付加物の硫酸ソーダ塩（それぞれS-0, S-2, S-4, S-6, S-12とする）と12モル付加物（E-12）について溶解性を考慮して，つぎの条件で洗浄力の比較試験を行なつた[7]。

洗浄温度：45 ± 1°C,

洗浄濃度：0.5%水道水溶液（水道水の硬度60 p.p.m.),

使用汚染布：鐘紡天児キャラコ（玉川カーボン使用，湯洗いせず),

反射率の測定：伊藤 B-2 型分光光電光度計を使用（酸化マグネシウムを100とす),

洗浄法：東洋精機製洗浄試験機を使用（洛比 1：100，鋼球各洗びんに1個，回転数 42 r.p.m.，洗浄時間30分，水洗時間10分).

前記条件により各試料 0.5% 溶液6種につき，毎回洗びん6個で，汚染布各1枚ずつを洗浄し，これを3回くり返えした（D_1)。また，ビルダーの影響をみるために上記試料 0.5% 溶液に無水ボウ硝を洗剤の倍量，すなわち 100ml につき 1g を添加した試験液でも同様3回くり返えした（D_2)。各洗浄布を風乾後，反射率を測定し，洗浄効果を次式より算出した結果を第5表に示す。

$$\text{洗浄効果} = \frac{R_w - R_s}{R_o - R_s} \times 100,$$

ただし R_w ：洗浄後の汚染布の反射率,

R_s ：洗浄前の汚染布の反射率（30 ± 2),

R_o ：原白布の反射率（78.6 ± 0.2).

第5表より補助表を作り， S-0, S-2, S-4, S-6, S-12 の分散分析および S-12, E-12 の分散分析を行なうと第6表，第7表のようになる。

Table 5. Detergency.*

D_1						D_2					
S-0	S-2	S-4	S-6	S-12	E-12	S-0	S-2	S-4	S-6	S-12	E-12
55.2	41.9	53.0	49.9	47.0	41.9	43.9	44.8	36.6	50.1	41.9	35.5
47.2	49.1	54.0	53.4	48.3	40.5	37.0	45.0	35.9	40.2	41.1	33.7
48.5	48.7	45.0	49.7	49.1	40.5	38.4	42.9	42.9	45.0	48.5	36.3

* Estimated by the Launder-O-meter type washing method[7] ; 0.5 % aqueous soln., 30 mins., at 45 ± 1°C, 42 r.p.m., 1 swatch/100 ml.
Figures indicate the efficiency of washing from the following expression:

$$\text{Efficiency of washing} = \frac{R_W - R_S}{R_O - R_S} \times 100,$$

where R_W : Reflectance of standard soiled cotton after washing,
R_S : Reflectance of standard soiled cotton before washing,
R_O : Reflectance of cotton before soiling,
S-number, E-12 : See Fig. 1,
D_1 : Washing without a builder,
D_2 : Washing with 1 % Na_2SO_4 as a builder.

Table 6. Analysis of variance (S-0～S-12).

	SS	f	MS	R
D	36750	1	36750	27.2**
S	4787	4	1197	0.9
D×S	10569	4	2642	1.9
r(DS)	27047	20	1352	
DSr	79153	29		

Table 7. Analysis of variance (S-12～E-12).

	SS	f	MS	R
D	7650	1	7650	15.3**
S	18802	1	18802	37.5**
D×S	169	1	169	0.3
r(DS)	4009	8	501	
DSr	30630	11		

上記分散分析表より，セチルアルコールおよびエチレンオキシド2，4，6，12モル付加物の硫酸ソーダ塩の間には洗浄力の差は認められない。また，12モル付加物とこれをさらに硫酸ソーダ塩にしたものとでは，後者がよい洗浄力を有している。しかし，ビルダーとして無水ボウ硝を添加すると，いずれの場合も添加しないものに比較して，劣る結果が得られた。これは無水ボウ硝を添加したために溶質濃度がかなり高くなり，試料が析出したためではないかと考えられる。事実，なかにはゲル化したものもあり，低濃度で試験すれば異なつた結果が得られるものと思う。

また，難波ら[8]が述べているように表面張力，界面張力および後述する起ほう力の性状と洗浄力との間には相関関係は認められない。

VI. 起ほう力試験

セチルアルコールおよびエチレンオキシド2，4，6，12モル付加物の各硫酸ソーダ塩と12モル付加物の0.25%水溶液について，45°C で Ross & Miles 法[9] により滴下直後と5分後の起ほう高を測定した。その結果を第8表，第4図に示す。

Table 8. Foam height (mm. at 45°C).*

	S-0	S-2	S-4	S-6	S-12	E-12
Immediate	217	198	135	70	111	144
After 5 mins.	189	171	118	59	92	128

* Estimated by the Ross and Miles method[9] on 0.25% aqueous solution.
S-number, E-12: See Fig. 1.

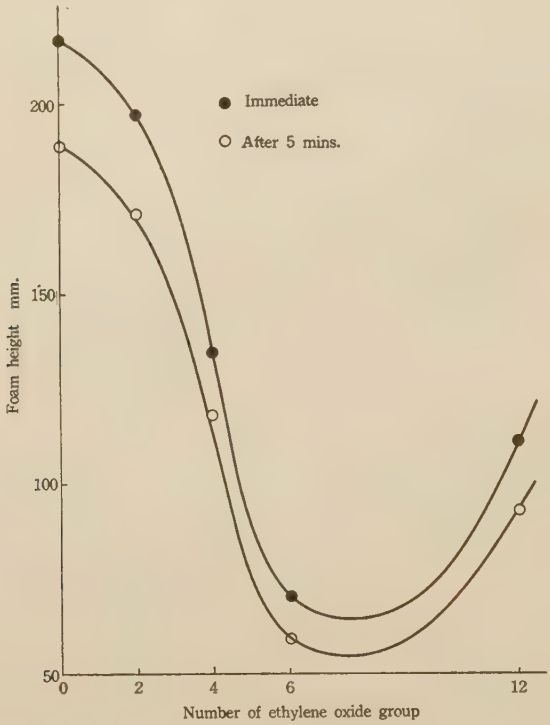

Fig. 4. Relation between foam height and number of ethylene oxide group of sodium cetyl ether sulfates (0.25% aqueous soln. at 45°C).

これらの図表よりエチレンオキシドの付加モル数が増すにつれて起ほう力は劣り，6モル辺で最小値を示し，12モルでは，ふたたび起ほう性はよくなつている。また，5分後に測定した結果も，直後の測定結果と同様な曲線を示し，あわの安定性には大きな相異がない。Braude[1] がラウリルアルコールについて得た結果では，2～4モルのエチレンオキシド付加のときに起ほう性が良好であつたというが，セチルアルコールではこのような現象はみられなかつた。

VII. 吸　湿　性

I. G. の方法[10] でセチルアルコールおよびエチレンオキシド2モル，4モル付加物の各硫酸ソーダ塩につき7日後の水分を測定して吸湿性を調べた（6モル以上の付加物の硫酸塩は粉末状に得られないので除外した）。同時にビルダーとして上記試料の倍量の無水ボウ硝を混合したものでも調べてみた。その結果を第9表，第5図に

示す。

Table 9. Adsorbed moisture (%) of sodium cetyl ether sulfates.*

No.	Number of ethylene oxide group		
	0	2	4
1	23.2	40.6	44.2
2**	20.7	19.7	21.1

* Estimated by the I. G. method[10] after a week.
** Contained Na_2SO_4 twice by weight of the sulfate as a builder.

これらの図表よりエチレンオキシドを付加するとセチルアルコールの硫酸ソーダ塩より吸湿性が大きくなり，試験範囲内では，付加モル数が多くなると吸湿性が増す傾向がある。しかし，これにビルダーとして無水ボウ硝を倍量混合すると，セチルアルコールの硫酸ソーダ塩と大差なく，エチレンオキシド2モル付加物では，むしろ吸湿性の減少がみられた。

なお，7日後の状態はセチルアルコールの硫酸ソーダ塩は粉末状で，無水ボウ硝を混合したものは，さらさらした状態を持続し，エチレンオキシド2モル付加物でも無水ボウ硝を混合したものは粉末状を呈している。しかし，無添加ではべたついた状態を示し，4モル付加物にいたつては，無水ボウ硝を混合してもペースト状となつた。

Fig. 5. Relation between adsorbed moisture and number of ethylene oxide group of sodium cetyl ether sulfates. As a builder Na_2SO_4 was used twice by weight of the sulfate.

要　　約

セチルアルコールにエチレンオキシドを2，4，6，12モル付加し，さらに硫酸ソーダ塩となし，これらの界面活性剤としての諸性質を調べてみた。

1. エチレンオキシド付加に際してはポリオキシエチレグリコールが副生し，そのためヒドロキシル価が計算値より高くなる。

2. エチレンオキシドを付加すると水に対する溶解性が向上し，2モル付加すれば 40°C で2％の高濃度でも透明に溶ける。

3. 表面張力ではエチレンオキシドの付加モル数が増すにつれて，その硫酸ソーダ塩の比表面張力は高くなり，表面活性は劣る。しかし，2モル付加物の硫酸ソーダ塩と12モル付加物はセチルアルコールの硫酸ソーダ塩と同様に表面活性はすぐれている。

4. 界面張力ではエチレンオキシドの付加モル数が増すにつれて，その硫酸ソーダ塩の比界面張力は高くなる。

5. 洗浄力では各硫酸ソーダ塩の間には差は認められない。また，ビルダーとして無水ボウ硝を添加した場合は溶質濃度が高いためか，添加しない時よりも劣る結果が得られた。

6. 起ほう力ではエチレンオキシドの付加モル数が多くなると，ほう高は低下し，6モル辺に最小値を示し，12モルでふたたび高くなる。

7. エチレンオキシドの付加モル数が多いほど，吸湿する傾向がみられた。ビルダーとして無水ボウ硝をその

倍量添加した場合には吸湿性はかなり改善せられた。

以上の諸結果よりセチルアルコールにエチレンオキシドを約2モル付加し，硫酸ソーダ塩にしたものはセチルアルコールの硫酸ソーダ塩と同等か，またはそれ以上の性能を有すると判断された。

文　　献

1) G. Braude, R. R. Egan, M. Warren & L. Galitzin : Soap and Chem. Specialities 32, No. 8, 45, 77 (1956).
2) 川村，南：油脂化協誌 1, 26 (1952).
3) 森，広井：本誌 8 (1961).
4) 尾崎：名古屋工技試 4, 491 (1955).
5) 後藤，小泉，菅野：日本化学会第4年会 4月 (1951).
6) 土屋："実用油脂便覧" p. 1033 (1956).
7) 日本油脂化学協会編洗浄力試験法委員会 "第1-4回合同実験協告書" p. 181 (1956).
8) 難波，林，淵沢：油脂化協誌 4, 238 (1955).
9) J. Ross & G. D. Miles : Oil & Soap 18, 99 (1941).
10) 日本分析化学会編 "I. G. 社における有機工業分析法" p. 88 (1957).

まつこう鯨油の利用に関する研究 (第6報)

高級アルコールの硝酸エステルにより脂肪族アミンの製造

森　幹男・広井　治

STUDIES ON THE UTILIZATION OF SPERM WHALE OIL—VI

Fatty amines from nitrates of higher fatty alcohols

Mikio Mori and Osamu Hiroi

To obtain higher fatty amines from nitrates of Cetanol (commercial hydrogenated sperm whale alcohols) or lauryl alcohol, the conditions, such as reaction temperature, reaction time and molar ratio of ammonia to nitrates, were examined in a sealed tube (Tables 1～3 and Figs. 1～3) or autoclave (Tables 4～5 and Figs. 4～6).

In an autoclave, the amines were produced even at a temperature as low as 100°C, and the reaction products were mainly consisted of primary amines. The yield was 83% in maximum.

ま　え　が　き

陽イオン型および両性型の界面活性剤の主要原料である高級脂肪族アミンは工業的には，ニトリルの還元によつて製造され，その原料は，もつぱら脂肪酸に仰いでいる。一方，まつこう鯨油の増産にともない，高級アルコールの生産過剰，ひいては，その利用面の開拓が要望されているので，高級アルコールより脂肪族アミンを製造する方法について検討した。

触媒の存在下，低級アルコールとアンモニアよりアミンを作る文献および特許は多数見られるが，高級なアルコールについては，二三の特許[1]が見られるにすぎず，収率も，なかには95%に及ぶものもあるといわれているが，その詳細は不明であり，かつ工業的に実施された例はないようである。

一般に，アルコールは安定であるため，これをアルキル化剤としてアンモニアと反応させてアミンを作るには，相当過酷な条件が必要とされている。したがつて，アルコールを無機酸エステルに変え，反応性を高めてアンモニアと反応させれば，相当するアミンが容易に得られるのではないかと推察した。この場合，高級アルコールの無機酸エステルとしては収量，反応性，価格の点から硝酸エステルがよいと思われる。高級アルコールの硝酸エステルは，ほとんど定量的に生成し，かつ低級アルコールのそれと異なり危険がない。硝酸エステルよりアミンの合成についてはWallach ら[2]が低級アルコールの硝酸エステルより第一級アミンのみを定量的に得た例があるにすぎないが，高級アルコールについては見あたらない。

私どもは高級アルコールの硝酸エステルとアンモニアとの反応による脂肪族アミンの製造を試み，好結果を得ることができたので以下報告する。

この研究は1956年11月～1957年6月に行なつた。

実験および考察

I.　高級アルコール硝酸エステルの製造

高級アルコールより硝酸エステルの製造は Lane[3] が用いた方法にしたがつて行なつた。原料高級アルコールとしてセタノール (水添まつこうアルコールの商品名) を用いたが，その性状はつぎのようである。

m.p. 49.5–50.2°C, n_D^{60} 1.4362, Hydroxyl value 221.5.

無水酢酸 120 ml（約1モル）に氷冷下，かきまぜながら，発煙硝酸 50 ml（約1モル）を滴下する。内容温を 10°C に保ちつつ，セタノールの粉末 190g (0.7モル) を，かきまぜながら1時間を要して加え，さらに 20°C に2時間保った。生成物を水で希釈し，水層を除き，油層は約3倍量のメタノールとふりまぜて精製し，わずかに溶けこんでいるメタノールを最後に，減圧下，加温して除く。

このようにして得た硝酸エステルの収量は 220 g でその性状をつぎに示す。

m.p. 15.6～16.2°C, n_D^{40} 1.4420, d_4^{40} 0.7955, N 4.74% (Calcd. 4.75%), Mean molecular weight 310.9 (Obtained by the crioscopic method with benzene).

原料アルコールのヒドロキシル価より計算した硝酸エステルの分子量は 298.3 で，氷点法で測定した実測分子量はこれにかなり近い。

II. 高級アルコール硝酸エステルよりアミンの製造

1) 封管による試験

アルコールの硝酸エステルとアンモニアとよりアミンを生成する反応式はつぎのごとくである。

$$RONO_2 + 2NH_3 \longrightarrow RNH_2 + NH_4NO_3.$$

アミン生成の最適条件を求めるために，内容 20ml の硬質ガラスの封管中にセタノールの硝酸エステル5gとエタノールに乾燥アンモニアガスを吹きこんで 10% 含量にしたものを 5.8g（モル比 1：2）を入れ，よくふりまぜて，所定の温度で，所定時間加熱した。反応終了後，室温に放冷して開封し，n ヘキサンで洗いだし，不溶性の硝酸アンモンをろ別し，減圧で未反応のアンモニア，エタノール，および n-ヘキサンを除いて分析に供した。分析は小森ら[4]の方法で，全アミン価および部分アミン価を求め，原料アルコールのヒドロキシル価から計算した一級アミンのアミン価より第一級アミンの含量を算出した。

なお，全アミン価，部分アミン価の定義はつぎのとおりである。

全アミン価：試料アミン 1g を中和するに要する塩化水素の量を，これと当量のカ性カリの mg 数で表わした数。

部分アミン価：試料アミン 1g 中に含まれている第二級および第三級アミンを中和するに要する塩化水素の量を，これと当量のカ性カリの mg で表わした数。ただし，試料アミンは第一，第二，第三級アミンの混合物とする。

以下，反応温度，反応時間，モル比について試験をした。

a) 反応温度

前記反応式に示したように，この反応では硝酸アンモンが生成し，その分解温度は 210°C である。したがつて，温度を，これ以下として，加熱した結果を第1表に示し，またこれを図示すると第1図のようになる。

Table 1. Effect of reaction temperature.*

No.	Temp. (°C)	Yield (g)	Amine value**		Primary amine (%)
			Total	Partial***	
1	100	4.4	0	—	0
2	125	4.2	72.4	13.2	26.6
3	150	4.1	73.7	2.2	33.1
4	175	4.2	78.4	3.3	33.8

* The mixture of Cetanol nitrate (5 g) and 10% ethanol solution of ammonia (5.8g) was heated for 3 hours in a sealed tube.

** Estimated by the Komori et al. method[4]. Figures indicate mg of potassium hydroxide equivalent to hydrochloric acid required to neutralize amines per 1 g of sample.

*** Total amount of secondary and tertiary amines.

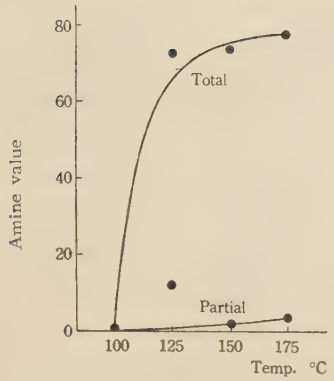

Fig. 1. Relation between amine value and reaction temperature.

上の図表より100°Cでは，まつたく反応は進行しないことがわかつた。また，125～175°Cでは全アミン価では，ほとんど差がないが，部分アミン価は125°Cで反応させたものが他に比較して高く，したがつて一級アミン含量が少ないが，その他のアミンが二級アミンより成るものとすれば各温度ともアミン含量にほとんど差がないことになる。

b) 反応時間

つぎに，反応温度を150°Cにして反応時間を変えて行なつた結果はつきの第2表のごとくて，これを図示すると第2図になる。

第2表，第2図より反応時間1.5時間では不充分で，少なくとも3時間は必要と思われる。また，時間の経過とともに反応は進行し，5時間で最高に達し，以後は逆に減少している。

第1表，第2表を通じて同容積のガラス封管を用い，硝酸エステルとアルコール性アンモニア量を一定にしておくと反応時間，反応温度を変えても第一級アミンの収量はほぼ一定で，その最高は約33%であつた。また，反応温度125°Cの場合を除き，全アミン価の小さいものは部分アミン価も，また小さいことがわかる。

Table 2. Effect of reaction time at 150°C.*

No.	Time (hr)	Yield (g)	Amine value		Primary amine (%)
			Total	Partial	
5	1.5	4.2	48.6	0	21.9
6	3	4.1	73.7	2.2	33.1
7	5	4.1	89.7	15.6	33.3
8	7	—	79.1	4.0	33.8
9	10	4.3	64.1	0	28.8

* See also Table 1.

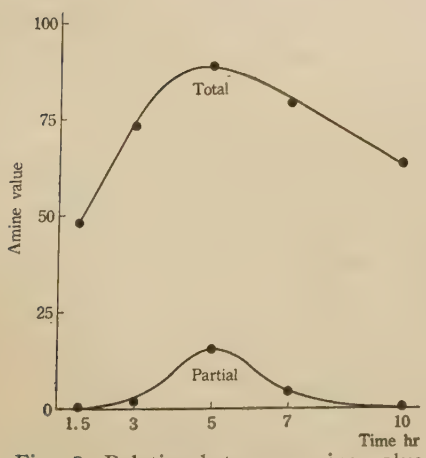

Fig. 2. Relation between amine value and reaction time.

c) モル比

反応温度を150°C，反応時間を3時間として，硝酸エステルに対するアンモニアのモル比を1：1より1：4まで変えた場合，モル比を1：2とし，塩化アニモンを触媒として硝酸エステルの10%重量添加した場合について実験を行なつた。すなわち，50 ml容硬質ガラス封管に硝酸エステル5 gと所定量の10%エタノール性アンモニアを入れ，上記の条件で反応させた。なお，触媒添加の場合は，さきの20ml容のガラス封管を用いた。得られた結果は第3表，第3図のとおりである。

第3表，第3図より硝酸エステルに対するアンモニアのモル比が多くなると，アミン生成量が順次多くなり，また全アミン価が急激に高くなるにもかかわらず，部分アミン価はあまり上昇せず，したがつて第一級アミンの生成量が

Table 3. Effect of ratio of ammonia to nitrate at 150°C for 3 hours.*

No.	Molar ratio Nitrate : NH_3	Yield (g)	Amine value		Primary amine (%)
			Total	Partial	
10	1 : 1	4.4	19.3	0	8.7
11	1 : 2	4.1	73.7	2.2	33.1
12**	1 : 2	4.2	70.0	0	31.5
13	1 : 3	4.2	81.0	2.4	35.4
14	1 : 4	4.3	99.7	5.7	42.3

* See also Table 1.

** 0.5 g of NH_4Cl was added as catalyst.

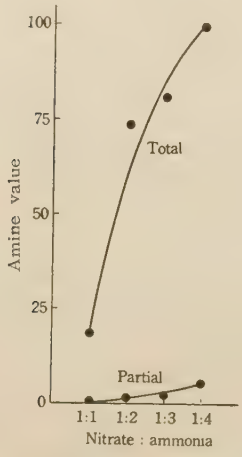

Fig. 3. Relation between amine value and molar ratio of ammonia to nitrate

多いことがわかる。さたアンモニア量をさらに多くすればアミン生成量はなお一層増加し，その際，二級，三級アミンの生成量はさほど多くないものと予想される。なお，アンモニアの反応によく使用される塩化アニモンを触媒として用いてもほとんど効果のないことがわかつた。

以上の封管試験により，高級アルコールの硝酸エステルとアンモニアとの反応によるアミンの製造は反応温度 125°C 以上，反応時間 5 時間程度がよいこと，および硝酸エステルに対するアンモニアのモル比が多くなればアミン生成量もよくなることがわかつた。

封管試験では，ガラスの耐圧性の点でアンモニアの使用量もおのずから制限があり，モル比 1 : 4 までしか試験しなかつた。そこでオートクレーブによる高圧下の反応について実験を行なつた。

2) オートクレーブによる試験

オートクレーブは内容積は100 ml の電磁かきまぜ式のものを使用し（かきまぜ速度は毎分 60 回上下動），反応終了後の処理は封管の場合と同様に行なつた。

硝酸エステル 18 g に第 4 表に示すようにエタノールを無添加，または所定量添加後，室温（4 月中旬）でボンベよりアンモニアを飽和させ，表記の温度で 3 時間反応させた。エタノールを添加しない No. 15 では加熱開始 30 分で 400 kg/cm² に近い圧力を示したので危険を考慮してただちに加熱を中止して放冷した。また，No. 17 ではアミノ化によく触媒として利用されるヨウ化ソーダを 5 %添加した。結果は第 4 表のとおりである。

Table 4. Effect of pressure (or temerature) on the yield of amine.*

No.	EtOH (ml)	Temp. (°C)	Pressure (kg/cm²)	Amine value		Primary amine (%)
				Total	Partial	
15	—	90	385	93.2	0	42.0
16	20	150	25	150.9	28.6	55.0
17	40	175	67	145.5	3.6	63.8
18	40	160	124	164.8	2.6	72.9

* Cetanol nitrate (18 g) was heated for 3 hrs. in an autoclave saturated with ammonia gas with or without the addition of ethanol. In the experiment No. 15, heating was stopped after 30 mins. due to the rise of pressure and, in No. 18, 5 % sodium iodide was added as catalyst.

第4表より封管の場合よりアンモニアの使用量が多くなると，全アミン価はかなり高くなり，アミンの収率がよくなることがわかる。また，反応時の圧力が高いと部分アミン価が少なくなる傾向が見られ，特に No. 6 ではアンモニアの圧力が低く，かなり高い部分アミン価が認められた。No. 16 の反応生成物を Siggia ら[5] の方法を改良して Beckman pH メーター（G型）を使用して，電位差滴定を行ない，第二級アミンを定量し，第二級アミン含量は 22.8 %，第三級アミンは 3.0 % となつた。したがつて，No. 16 は第一級アミンの生成率では，Nos. 17, 18より悪いが，アミン生成量はもつとも多く，全アミン生成量は 80 %にも及ぶ。

ヨウ化ソーダの影響をみた No. 18 では，反応温度が No. 17 より低かつたにもかかわらず，反応時の圧力が非常に高く，全アミン価が表中最高を示しているので，ヨウ化ソーダには触媒的効果があるように思われる。しかし，この点についてはさらに検討の要ありと考える。

つぎに，No. 18 の生成物 9 g を減圧蒸留（125～150°C/2.5 mm）に付し，とれるだけの留出物を集めて 6.1g（収率 68%）を得た。この留出物の全アミン価は 219.9 で原料セタノールのヒドロキシル価より計算した一級アミン価 222.4 とほとんど一致する。また，留出物の収量は No. 18 の反応生成物について測定した第一級アミン含量と大略一致した。

以上の実験で，溶剤としてエタノールを用いた方がよいことがわかつたが，エタノールを使用すると，ここで採用した実験法では，液体アンモニアを使用する以外にはアンモニアの添加量を正確に知ることができない。しかし，液体アンモニアを取り扱う設備がないので，夏季室温でアンモニアをボンベからオートクレーブに，かきまぜながら導入して，できるだけアンモニア量を多く，かつ一定にするような方法をとつて，反応温度と反応時間の影響を調べてみた。なお，上記実験で，反応時のアンモニアの圧力が大きいほど部分アミン価が小さく，目的とする第一級アミンの生成量が多いことがわかつたので，アンモニア量をできるだけ多くした。

セタノールの硝酸エステル 9 g にエタノール 20 ml を加え，アンモニアの初圧を 12 kg/cm² として反応させた結果を第5表に示す。なお，収量はいずれの場合も大略 7.6 g であつた。

Table 5. Yield of primary amine under various conditions.*

No.	Temp. (°C)	Pressure (kg/cm²)	Time (hr)	Amine value		Primary amine (%)
				Total	Partial	
19	100	47	0.5	104.8	0	47.1
20	100	44	3.0	161.0	1.6	71.7
21	100	46	5.0	191.0	12.1	80.4
22	125	60	0.5	143.8	0	64.7
23	125	62	3.0	167.2	0	75.2
24	125	64	5.0	192.2	10.2	81.8
25	150	79	0.5	155.8	2.4	69.0
26	150	79	3.0	169.5	1.6	75.5
27	150	78	5.0	195.0	10.2	83.1
28	175	106	0.5	169.6	0.8	75.9
29	175	104	3.0	183.2	4.3	80.4
30	175	106	5.0	189.7	7.6	81.9

* The mixture of Cetanol nitrate (9 g) and ethanol (20 ml) was heated in an autoclave saturated with ammonia (initial pressure 12 kg/cm²).

この第5表から反応温度と全アミン価との関係を求めて図示したのが第4図，反応時間と全アミン価との関係を図示したのが第5図である。

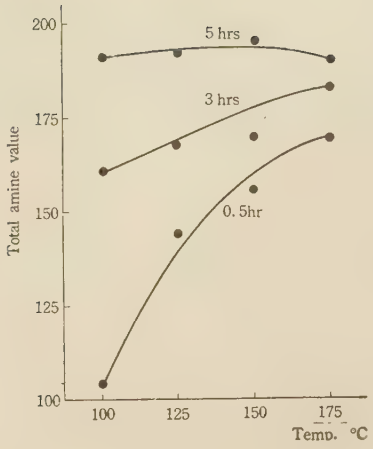

Fig. 4. Relation between total amine value and reaction temperature (from Table 5).

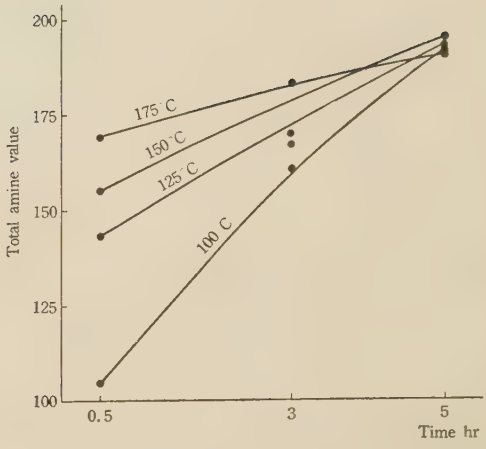

Fig. 5. Relation between total amine value and reaction time (from Table 5).

これらの図表より100°Cのごとき低い反応温度でもアミンの生成が認められ，しかも反応時間5時間後においては，他の高い反応温度の場合と同じ全アミン価を示している。短時間では反応温度が高いほど，アミンの生成はよく，温度の影響がみられる。

封管試験では反応時間が5時間の場合，最高の全アミン価を示したが，オートクレーブを用いたこの実験では第5図の曲線の傾向から判断されるように，反応時間5時間以後に最高の全アミン価を示すところがあるように思われる。

つぎに，ラウリルアルコール（n_D^{40} 1.4374，ヨウ素価0.6，ヒドロキシル価286.9）より得た硝酸エステル（n_D^{40} 1.4358）について同様な実験を行なつて，反応時間3時間の場合の反応温度と全アミン価との関係をみると第6図のようになつた。

この場合はまつたく直線的関係を示し，反応温度が高いほど全アミン価は低く，セタノールの場合と逆の傾向を示している。

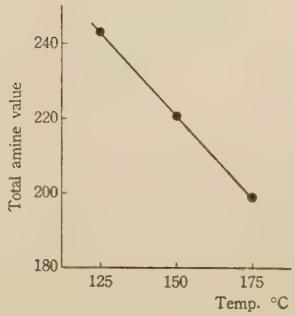

Fig. 6. Relation between total amine value and reaction temperature when nitrate of lauryl alcohol was heated for 3 hrs. under the same conditions as Table 5.

要　　約

高級アルコール，主としてセタノールより得た硝酸エステルとアンモニアとの反応により，高級脂肪族アミンの製造試験をガラス封管およびオートクレーブを用いて行ない，つぎの結果を得た。

1. エタノールを溶剤として使用することにより円滑に反応を進めることができた。
2. 硝酸エステルに対してアンモニア量が多いほど反応率がよくなる。
3. オートクレーブによる試験では，反応温度100°C でも，かなりアミンの生成が認められた。
4. 一般に，生成物は第一級アミンが大部分を占め，最高 83% に達するものもあつた。
5. 温度による影響は反応時間が短いほど顕著であるが，反応時間を 5 時間にすると，温度による差が，ほとんど認められない。
6. 反応時間 3 時間の場合，セタノールの硝酸エステルでは，反応温度が高くなるにつれて全アミン価は上昇しているが，ラウリルアルコールの硝酸エステルでは，逆に減少する現象がみられた。

文　　献

1. Deutsche Hydrierwerk A.-G. : Ger. Patent 611,924 (1935).
   K. Smeyhal : U.S. Patent 2,043,965 (1936).
   H. R. Arnold : U.S. Patent 2,078,922 (1937).
2. O. Wallach & E. Schulze : Ber. 14, 420 (1881).
3. E. S. Lane : J. Chem. Soc. 1172 (1953).
4. 小森，榊原：工化 56, 429 (1953).
5. S. Siggia, J. G. Hanna & I. R. Kervenski : Anal. Chem. 22, 1295 (1950).

まつこう鯨油の利用に関する研究 (第7報)

高級アルコールより硝酸エステルの製造

森　幹男・広井　治

STUDIES ON THE UTILIZATION OF SPERM WHALE OIL—VII

Preparation of nitrate from higher fatty alcohol

Mikio Mori and Osamu Hiroi

By using nitric acid combined with acetic anhydride or sulfuric acid, nitration of Cetanol (commercial hydrogenated sperm whale alcohols) was attempted and some conditions were examined (Tables 1～4 and Figs. 1, 2). Both reagents gave the nitrate of high purity in a good yield, but the latter mixture was superior to the former, in the less strict requirement for composition, lower price and easier recovery of the reagent.

ま　え　が　き

前報[1]で，高級アルコールの硝酸エステルとアンモニアとの反応により，好収量で高級脂肪族アミンを製造しうることを報告したが，中間製品の硝酸エステルの合成は Lane[2] が用いた無水酢酸—硝酸法に準じ，その製造条件は，別に検討しなかつた。その後，私どもは無水酢酸-硝酸法の最適条件および芳香族化合物の硝化反応に用いられる硝酸-硫酸混酸法による硝化反応について検討し，両法の難易および生成物の純度等について調べたので以下報告する。

この研究は 1957 年 6 月～10月に行なつた。

実験および考察

I.　無水酢酸 硝酸法の検討

この方法は，低温で発煙硝酸と無水酢酸が反応して生成するアセチル硝酸 CH_3CONO_2 が強力な硝化作用を示すことを利用したものである。

実験方法は 200 ml の三ツ口フラスコに発煙硝酸中の水および硝化反応によつて生成する水をとり除くのに充分な無水酢酸（市販特級）を入れ，10°C 以下に氷冷しながら滴下ロートより発煙硝酸（市販特級，実験のたびに，比重の測定を行ない，濃度を調べた）を徐々に滴下する。添加後，10°C に保持しつつ，粉末にした高級アルコールをかきまぜながら加え，所定の温度に保つて 3 時間反応させた。反応終了後，n ヘキサンに溶解，水洗，脱水後，溶剤を減圧留去して目的物を得た。

実験に供した高級アルコールはセタノール（水添まつこうアルコールの商品名）でその性状はつぎのようである。

m.p. 49.4～50.1°C，n_D^{60} 1.4380，Hydroxyl value 216.1.

上記ヒドロキシル価より計算したセタノールの硝酸エステルの理論 N 含量は 4.60% である。

セタノール：無水酢酸：硝酸 = 1 : 1.5 : 1.5 のモル比で反応温度を変えて行なつた実験を第 1 表に示す。

いずれの温度でも，収量，純度ともに 90% 以上の好成績が得られた。しかし，純度と融点（試料の全部が透明になつたときの温度，以下同じ。），屈折率との関係は明らかでなく，反応温度が高くなるにしたがつて，融点は

Table 1. Effect of reaction temperature on nitration.*

No.	Temp. (°C)	Yield (%)	m.p. (°C)	n_D^{60}	N** (%
1	15	96.7	24.5	1.4349	4.22
2	20	97.3	20.2	1.4346	4.43
3	30	96.5	19.0	1.4344	4.39
4	50	97.9	18.5	1.4350	4.43

* Molar ratio of Cetanol : acetic anhydride : nitric acid was 1 : 1.5 : 1.5.

** Calculated N % from hydroxyl value was 4.60.

低くなる傾向が見られる。N含有量はほぼ一定値を示している。

つぎに，上記各温度で反応を行なつた際の，反応途上の融点を調べてみると第1図のようになる。

この図より反応温度50°Cでは，1時間以後は一定の融点を示しているが，その他の反応温度では，時間の経過につれて融点は降下している。

原料アルコールに対する無水酢酸，硝酸のモル比を増すにつれて屈折率，N含有量が増加する傾向を示すが，融点は低下している。

しかし，No. 7のモル比1：2：2の場合はN含有量が理論値の4.60％より大きいので，副反応物の生成が認められる。

以上の実験により無水酢酸-硝酸法では，反応温度50°C，モル比1：1.5：1.5で2～3時間反応させれば適当なことがわかつた。

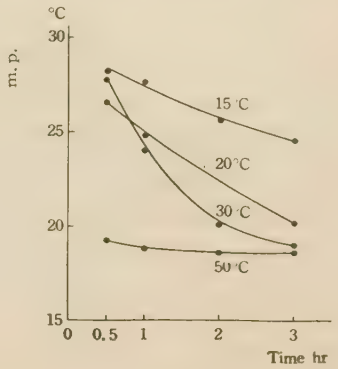

Fig. 1. Relation between melting point and reaction time in the nitration with a mixture of acetic anhydride and nitric acid.

II. 硝酸-硫酸混酸法の検討

脂肪族アルコールの硝酸-硫酸混酸による硝化反応については，Hinkampら[3]のアミルアルコールに関する報文が見られるが，高級脂肪族アルコールについては見あたらない。私どもは芳香族化合物の硝化にしばしば用いられる試料：硝酸：硫酸＝1：2：4の混酸比率を適用して数回の予備試験を行なつた。その結果，得た最適反応温度40°Cを規準温度とし，実験操作は無水酢酸-硝酸法と同様にして行なつた。

しかし，反応時間および生成物の品質の均一という点より，50°Cで反応を行なうのが，もつとも良いと思われる。

つぎに，反応温度50°Cで原料セタノールに対する無水酢酸，硝酸のモル比を変えて3時間反応させたときの結果を第2表に示す。

Table 2. Effect of nitration reagent consisting of acetic anhydride and nitric acid.*

No.	Molar ratio			Yield (%)	m.p. (°C)	n_D^{60}	N (%
	ROH	Ac_2O	HNO_3				
5	1	1	1	97.5	20.6	1.4327	3.25
6	1	1.2	1.2	97.2	19.5	1.4340	3.98
4	1	1.5	1.5	97.9	18.5	1.4350	4.43
7	1	2	2	100.0	14.9	1.4362	5.19

* Nitration was carried out at 50°C for 3 hours.

ただし，この場合は反応終了後，二層に分離するので，下層の廃酸を容易に回収することができる。

セタノール：硝酸：硫酸＝1：2：4のモル比で，硫酸濃度を変えて，5時間反応させた結果を第3表に示す。

Table 3. Effect of concentration of sulfuric acid on nitration.*

No.	Concentration of H_2SO_4 (%)	Yield (%)	m.p. (°C)	n_D^{60}	N (%)
1	75	79.2	32.9	1.4364	3.27
2	82	98.1	17.0	1.4350	4.77
3	89	97.8	17.4	1.4350	4.85
4	96	97.5	17.0	1.4350	4.90

* Molar ratio of Cetanol : nitric acid : sulfuric acid was 1 : 2 : 4. Nitration was conducted at 40°C for 5 hours.

なお，ここに述べた混酸中の硫酸濃度とは，硝酸との混合により，硝酸中に含まれている水分がすべて硫酸に吸収されたものとしての濃度を示し，たとえば，第3表に記載した82%硫酸とは一級硝酸と一級硫酸を，96%硫酸とは特級発煙硝酸と一級硫酸をそれぞれモル比1：2で混合した場合の計算値である。

第3表よりNo. 1は収量低く，融点，屈折率高く，N%も低い。すなわち，含水量の多い硝酸 硫酸混酸では収量，純度ともに不良である。その他のNos. 2～4はいずれも収量，融点，屈折率，N%において変わりはない。硫酸濃度82%以上では，高純度（僅少ではあるが，副反応のためN含有量が理論量を越えたものと思われる）のものが，ほとんど定量的に得られることが判明した。

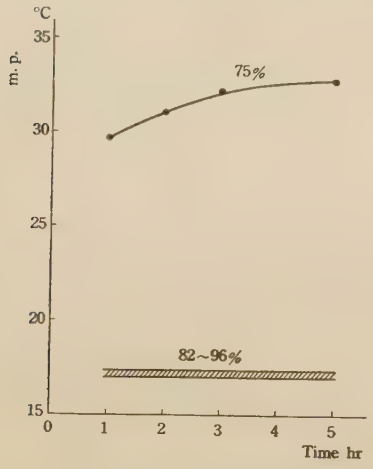

Fig. 2. Relation between melting point and reaction time in the nitration with a mixture of nitric acid and sulfuric acid

つぎに，Nos. 1～4の各反応途上の試料をとり，前回同様，融点の時間的変化を調べた結果を第2図に示す。

75%硫酸濃度では，時間の経過とともに融点は上昇し，無水酢酸-硝酸法とは，逆の現象が見られた。しかし，82%以上の硫酸濃度では，いずれも反応開始後1時間を経過すると，まつたく同じ融点を示している。また，屈折率，N含有量が同一または近似しているので，反応は1時間以内で完結しているものと考えられる。この点，無水酢酸-硝酸法に比しすぐれている。

以上により，硫酸濃度82%以上では一定品質のものが得られることが判明したので，82%硫酸濃度で，原料アルコールに対する混酸の比率による影響を調べてみた。反応温度40°C，反応時間5時間の条件で行なつた結果を第4表に示す。

No. 5の収量が，やや少ないことを除けば，前回第3表のNos. 3，4の実験結果と，まつたく同様の数値が得られた。このNo. 5の収量の少ないのは，原料アルコールに対する硝酸の不足により硫酸化が一部起り，生成した硫酸エステルの水溶性のため，水洗時，除去されたものと考える。したがつて，純度の高い生成物が得られたものと推察している。

硝酸-硫酸混酸法では，原料アルコール：硝酸：硫酸＝1：1.5：3.4のモル比率で行なつたものが収量，品質，使用混酸量の少ない点で，もつとも良いことを認めた。

Table 4. Effect of the amount of nitration reagent, nitric acid and sulfuric acid.*

No.	Molar ratio			Yield (%)	m.p. (°C)	n_D^{60}	N (%)
	ROH	HNO_3	H_2SO_4				
5	1	1.2	2.7	88.2	17.4	1.4350	4.60
6	1	1.5	3.4	98.0	17.0	1.4349	4.56
2	1	2.0	4.0	98.1	17.0	1.4350	4.77

* Nitration was carried out at 40°C for 5 hours.

以上，高級アルコール硝酸エステルの製造に際して，硝酸-硫酸混酸法が無水酢酸-硝酸法に比較してすぐれている。すなわち，一定の濃度範囲で，硝化試薬のモル比が多少変動しても品質の均一な，高純度の製品が得られること，収量のよいこと，反応時間の短いこと，硝化試薬の低廉なこと，硝化後の廃酸の回収が容易で再使用も可能なこと等である。

要　　約

高級アルコールより相当する硝酸エステルの製造を無水酢酸-硝酸法および硝酸-硫酸混酸法によつて行ない，いずれも高収量，高純度で目的物を得ることができたが，特に後者の混酸法はすべての点で，前者よりすぐれていることを認めた。

文　　献

1) 森，広井：本誌 9, 27 (1961).
2) E. S. Lane : J. Chem. Soc. 1172 (1953).
3) J.B. Hinkamp et al : U.S. Patent 2,618,650 (1952).

まつこう鯨油の利用に関する研究 (第8報)

まつこう鯨油ワックスのエポキシ化

森 幹男・広井 治

STUDIES ON THE UTILIZATION ON SPERM WHALE OIL—VIII

Epoxidation of sperm whale waxes

Mikio Mori and Osamu Hiroi

The experiments were designed to find the optimum condition for the in situ epoxidation of liquid waxes obtained from sperm whale oil by molecular distillation and wintering, and the following factors were examined by tracing the progress of reaction : reaction temperature, quantity of reagents, such as 30% hydrogen peroxide, phosphoric acid, acetic anhydride or acetic acid and the adding method of these reagents. Acetic anhydride and acetic acid were also compared with each other as a starting material of peracid (Tables 1～6 and Figs. 1, 2, 5, 6 and 9～11).

The best result was obtained when, per 1 mole of ethylenic bond, 1.5 mole of hydrogen peroxide, 0.35 mole of acetic anhydride and 0.1 mole of phosphoric acid were simultaneously added to waxes and the reaction was allowed to proceed at 70～75°C. In the industrial scale, 0.7 mole of acetic acid was more suitable than acetic anhydride given above. The maximum epoxide content attained to about 84%.

ま え が き

今日多くのプラスチック製品は，塩化ビニル，塩化ビニリデン，酢酸ビニル等ビニル化合物と可塑剤，安定剤より作られている。このうち，特に塩素含有製品に対しては，エポキシドエステルが可塑剤あるいは軟化剤として役立つだけではなく，安定剤としても作用し，光や熱による変質を防ぐことは文献[1]にも特許[2,3,4,5]にも多数見られ，大いに利用されている。

私どもは，まつこう鯨油の利用法の一つとして，分子蒸留で得た蒸留ワックス部（高級脂肪酸と高級アルコールのエステルが大部分を占める）をウインタリングして，不飽和成分に富む液状ワックスを分取し，これをエポキシ化して，プラスチックの可塑剤を製造することを試みた。まず，液状ワックスのエポキシ化の条件を検討したのでその結果を報告する。

この研究は1957年11月～1958年2月に行なつた。

実験および考察

不飽和化合物のエポキシ化に関しては，Prile Schajew[6]が1909年に過安息香酸を用いて行なつたのを最初として，第二次世界大戦後，Swern ら[7]の研究により，著しく進歩したが，いずれもあらかじめ調製した過酸を用いている。1949年にギ酸と過酸化水素で過酸を作り，同時にエポキシ化する方法[3]が案出され，引き続いてGreenspanら[8]が酢酸と50%過酸化水素を用いた場合の最適エポキシ化条件を調べている。しかし，この同時法によるエポキシ化反応の時間的経過については述べられていない。最近の特許[9]によると，この同時法は過酸化水素の濃度が高いほど，酢酸の使用量が少なくて済み，したがつてオキシラン環の開裂によるヒドロオキシア

セトオキシ化合物の生成も少なく，エポキシ化合物含量の高いものが得られるという。

わが国の現状では，高濃度の過酸化水素がまだ工業的に得られないので，私どもは市販の30％程度の過酸化水素を使用して同時法により，液状ワックスをエポキシ化する反応の最適条件を検討してみた。

実験に供した試料ワックスは，まつこう鯨油の分子蒸留により得たワックス留分をウインタリングして分取した液状部で，その特数はつぎのようである。

Acid value 2.7, Sapon. value 120.6, Iodine value 83.1,
Unsaponifiable matters 45.8%, n_D^{20} 1.4658.

エポキシ化は，不飽和1モルに相当するワックスとトルオール 120 ml とを冷却器および水銀でシールしたかきまぜ器をつけた三つ口フラスコに入れ，湯浴で所定の温度に保ち，150 r.p.m. でかきまぜて（予備実験で回転速度は 150 r.p.m. でも 300 r.p.m. でもほとんど相異のないことを確めた。），イオン化酸性助剤としてリン酸0.05モルを，また30％過酸化水素，無水酢酸をそれぞれ添加した（実験は試薬量をこの6分の1の規模で行なつた。以下同じ。）。一定時間ごとに，少量の反応物を採取し，温水で酸性反応の消失するまで洗浄し，トルオールを減圧留去して分析に供した。ヨウ素価（すべて Wijs 法で測定），オキシラン酸素を定量し[10]，試料ワックスのヨウ素価より計算した理論オキシラン酸素含量 4.98％（反応による分子量増大を補正したもの）よりエポキシ化合物含量を求めた。なお，ここにいう反応率とは，二重結合の反応の度合いを表わしたもので，反応前後のヨウ素価より計算した。

I. 反応温度の影響

30％過酸化水素を1.5モル，無水酢酸を0.35モルにきめ，反応温度（浴温，以下同じ。）を50～55°C，70～75°C および90～95°C の三通りにして温度の影響をみた。実験結果は第1表のとおりで，反応率の時間的変化およびエポキシ化合物含量の時間的変化をそれぞれ第1図，第2図に示した。

Table 1. Effect of reaction temperature.*

Temp. (°C)	Time (hr)	Iodine value	Rate of reaction (%)	Oxirane-O (%)	Epoxy content (%)
50～55	1	69.2	16.7	0.77	15.5
	2	61.1	26.5	1.25	25.0
	3	54.5	34.4	1.62	32.5
	5	42.0	49.5	2.32	46.6
	8	31.3	62.3	2.88	57.9
	11	22.2	73.3	3.36	67.4
70～75	1	46.2	44.4	2.10	42.2
	2	29.4	64.6	3.06	61.4
	3	17.3	79.2	3.64	73.1
	5	5.7	93.1	4.20	84.3
	8	2.0	97.6	3.88	77.9
90～95	0.5	45.8	44.9	2.06	41.4
	1	27.7	66.7	3.05	61.2
	2	10.2	87.7	3.81	75.5
	3	3.5	95.8	3.82	76.7
	5	2.1	97.5	2.78	55.8

* To 1 mole of ethylenic bond, 0.05 mole of phosphoric acid, 1.5 mole of 30% hydrogen peroxide and 0.35 mole of acetic anhydride were added.

第1図より，反応は温度が高いとすみやかに進行し，90～95°Cでは3時間，70～75°Cでは5時間で，ほとんど完結しているが，50～55°Cでは11時間経過しても，なお反応率は73％にすぎず，温度による影響がかなり認められた。

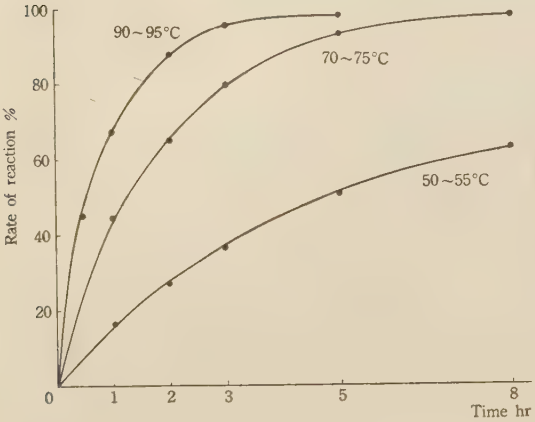

Fig. 1. Relation between rate of reaction and time (from Table 1).

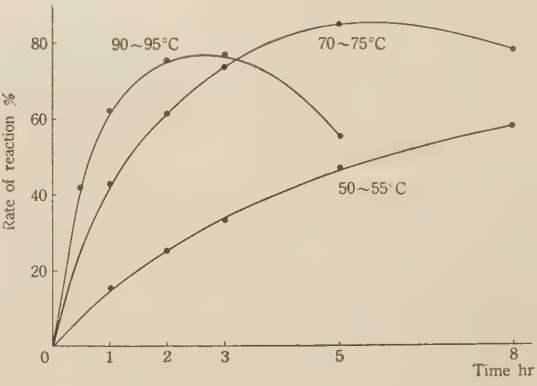

Fig. 2. Relation between epoxy content and time (from Table 1).

第2図よりエポキシ化合物の含量をみると，90～95°Cでは3時間で約77％の最高値に達しているが，以後時間の経過とともに，減少の一途をたどつている。これはオキシラン環の開裂によるヒドロオキシアセトオキシ化合物の生成によるものであろう。70～75°Cでは6時間で最高に達し，エポキシ化合物含量は84％にも及ぶ。50～55°Cではエポキシ化反応はかなり遅く，11時間後に含量67％に達し，この後もエポキシ化反応が進行するものとみられるが，曲線の傾向から，70～75°Cの場合の84％には及ばないようである。

つぎに，各反応温度でエポキシ化合物含量が最高に達するまでは，反応率をxとすると，$-\log(1-x)$と反応時間tとの関係は第3図に示すように直線関係となる。したがつて，二重結合の反応は一次反応と考えられる。

また，エポキシ化合物含量の最高に達するまでの含量と反応時間との関係を調べてみた。エポキシ化合物含量をxとすると，$-\log[1-\log(1-x)]$と反応時間tとは各反応温度ともに，第4図に示すように直線関係になることがみられた。

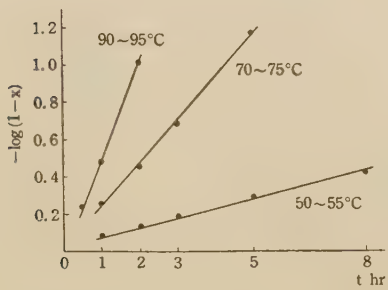

Fig. 3. Relation between $-\log(1-x)$ and t.
x : Rate of reaction,
t : Reaction time.

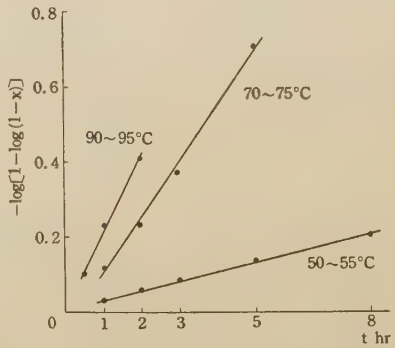

Fig. 4. Relation between $-\log[1-\log(1-x)]$ and t.
x : Epoxy content,
t : Reaction time.

以上のように，反応温度を変えて調べた結果，70～75°C の場合が最高のエポキシ化合物含量を示し，また最高含量を保持する時間が比較的長いので，この反応温度がもつとも良いと考えられる。

II．無水酢酸量の影響

エポキシ化反応で過酸の原料である有機酸の使用量を多くすると過酸も多く生成し，有利と思われるが，一面オキシラン環の開裂を伴い，かえつて収量が悪くなるので，その最適使用量を調べた。

反応温度70～75°C，その他の条件は前と同様にして，無水酢酸を0.1モル，0.2モル，0.35モル，0.75モル使用した。所定時間ごとに，少量の反応物をとり，前同様に処理して，分析した結果を第2表に示す。

Table 2. Effect of the quantity of acetic anhydride.*

Ac_2O (mole)	Time (hr)	Iodine value	Rate of reaction (%)	Oxirane−O (%)	Epoxy content (%)
0.1	1	70.3	15.4	0.73	14.6
	2	59.9	27.9	1.26	25.3
	3	52.5	36.8	1.67	33.6
	5	40.3	51.5	2.36	47.3
	8	27.2	67.3	3.09	62.1
0.2	1	56.4	32.1	1.45	29.1
	2	42.6	48.7	2.26	45.3
	3	32.6	60.8	2.80	56.2
	5	19.4	76.7	3.49	70.1
	8	8.3	90.0	3.94	79.1
0.35	1	46.3	44.4	2.10	42.2
	2	29.4	64.6	3.06	61.4
	3	17.3	79.2	3.64	73.1
	5	5.7	93.1	4.20	84.3
	8	2.0	97.6	3.88	77.9
0.75	0.5	46.7	43.8	1.88	37.8
	1	28.5	65.7	2.90	58.2
	2	10.7	87.1	3.63	72.8
	3	4.2	95.0	3.61	72.5
	5	1.8	97.8	2.61	52.4

* The composition of reactants other than Ac_2O was the same as given in the footnote of Table 1. The reaction temperature was 70～75°C.

第2表より反応率の時間的変化およびエポキシン化合物含量の時間的変化を図示すると第5図，第6図のようになる。

第5図より無水酢酸量が増すと反応率は順に高くなること，および第6図より無水酢酸を0.75モルを加えた場合は，先の反応温度 90～95°C の場合とまつたく同様に，2～3時間でエポキシ化合物含量が最高に達し，以下時間の経過とともに，含有量は著しく減少することがわかる。

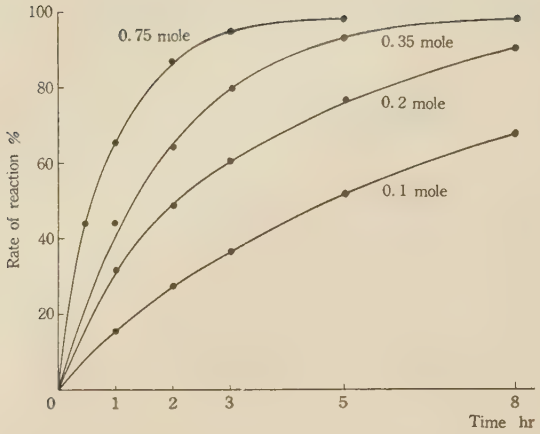

Fig. 5. Relation between rate of reaction and time (from Table 2).

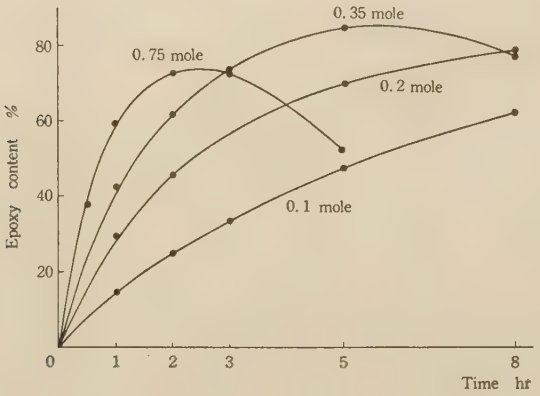

Fig. 6. Relation between epoxy content and time (from Table 2).

以上の図表から，無水酢酸量はエポキシ化合物含量，反応時間および最高含量の保持時間より0.35モルがもつともよいと考えられる。

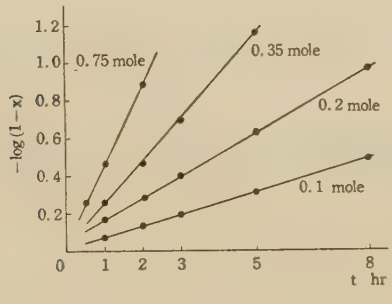

Fig. 7. Relation between $-\log(1-x)$ and t.
x : Rate of reaction,
t : Reaction time.

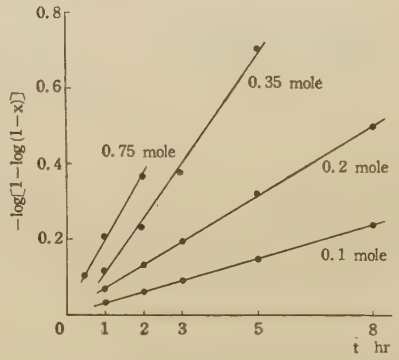

Fig. 8. Relation between $-\log[1-\log(1-x)]$.
x : Epoxy content,
t : Reaction time.

つぎに，無水酢酸量を変えたとき，エポキシ化合物含量が最高に達するまでは，反応率を x とすると $-\log(1-x)$ と反応時間 t との関係は第7図に示すように，直線関係をなし，前と同様に，この反応が一次反応であることがわかる。

また，オキシラン酸素の最高値に達するまでは，エポキシ化合物含量を x としたとき $-\log[1-\log(1-x)]$ と反応時間 t との関係は第8図に示すように，前と同様直線関係になる。

Ⅲ．過酸化水素量の影響

つぎに，今までに判明した最適条件，すなわち反応温度70～75°C，無水酢酸0.35モルの条件下で，30% 過酸化水素を倍量の3モルを用いて行なつたときの実験結果を第3表に示す。また，第3表と前の第1表から過酸化水素を1.5モル用いたときのエポキシ化合物含量の時間的経過を図示すると第9図のようになる。

Table 3. Epoxidation with 3 moles of hydrogen peroxide.*

Time (hr)	Iodine value	Rate of reaction (%)	Oxirane−O (%)	Epoxy content (%)
1	49.5	40.4	1.74	34.9
2	30.3	63.5	2.92	58.6
3	15.3	81.6	3.75	75.3
5	2.8	96.6	4.31	86.6
8	1.5	98.2	4.06	81.5

* To 1 mole of ethylenic bond, 0.35 mole of acetic anhydride and 0.05 mole of phosphoric acid were added. The reaction temperature was 70～75°C.

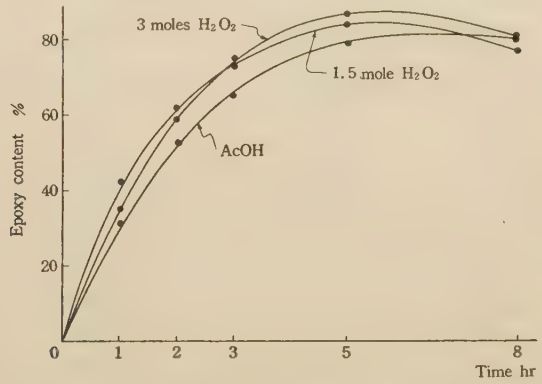

Fig. 9. Relation between epoxy content and time (from Table 3).

この図より，過酸化水素を倍量用いても，別にそれほど効果のないことがわかる。したがつて，経費の点より過酸化水素量は必要量の1.5倍程度で充分と思われる。

Ⅳ．無水酢酸と酢酸との比較

過酸の原料としての無水酢酸と酢酸とを比較するために，反応温度70～75°C，過酸化水素量1.5モル，その他の条件は前と同様にして，酢酸0.7モルを用いて行なつた結果は第4表のとおりである。また，エポキシ化合物含量の時間的変化を示すと，第9図の AcOH と記号した曲線になる。

第9図より同一条件で反応を行なつた場合，酢酸を用いたときは，無水酢酸を用いたときよりもエポキシ化合物含量が多少低い。一方，各反応時間とも反応率とエポキシ化合物含量との差，すなわち，オキシラン環の開裂の程度は両者とも大差なかつた。

Table 4. Epoxidation* with 0.7 mole of acetic acid as a starting material of peracid.

Time (hr)	Iodine value	Rate of reaction (%)	Oxirane-O (%)	Epoxy content (%)
1	55.7	33.0	1.55	31.1
2	36.5	56.1	2.63	52.8
3	24.9	70.0	3.21	64.5
5	10.9	86.9	3.95	79.3
8	2.6	96.9	4.02	80.7

* The conditions were the same as those given in the footnote of Table 2.

なお，酢酸より無水酢酸を用いた方が多少反応が早く進行するのは，つぎのような理由によるものと推察される。すなわち，無水酢酸の一部は反応系の水と作用して酢酸となり，ついで，過酢酸を生成するであろうが，次式のように，過酸化水素と直接反応して過酢酸を生成する反応も起こり，しかも，この反応の方が速いために，酢酸と無水酢酸では，このような相異が起こるのであろう。

$$\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!O + H_2O \rightarrow CH_3COOOH + CH_3COOH.$$

以上により価格の点を除けば無水酢酸を用いた方が有利である。

V．試薬の添加方法の影響

試薬の添加方法の影響をみるために，70～75°C で，かきまぜながら，不飽和1モルに相当するワックスのトル

Table 5. Effect of adding method of reagents.

Method	Time (hr)	Iodine value	Rate of reaction (%)	Oxirane-O (%)	Epoxy content (%)
A	1	61.6	25.9	1.11	22.3
	2	35.1	57.8	2.65	53.2
	3	20.7	75.1	3.38	67.9
	5	6.1	92.7	3.89	78.1
	8	2.0	97.6	3.26	65.4
B	2	52.1	37.3	1.61	32.3
	3	33.8	59.3	2.67	53.7
	4	22.6	72.8	3.21	64.5
	6	9.1	89.0	3.78	75.9
	8	3.1	96.3	3.75	75.3
C	3	12.8	84.6	3.73	74.9
	4	4.7	94.3	4.03	80.9
	5	2.1	96.8	4.06	81.5
	6	1.8	97.8	4.00	80.3
	8	1.7	98.0	3.76	75.5

A : A mixture of H_3PO_4 (0.05 mole), Ac_2O (0.35 mole) and H_2O_2 (1.5 mole) was divided into three equal parts and each portion was added at the interval of 0.5 hour.

B : The same mixture was added in five times at the same interval.

C : A mixture of H_3PO_4 (0.05 mole), Ac_2O (0.35 mole) and H_2O_2 (1 mole) was added at the beginning and thereafter each portion of H_2O_2 (0.67 mole) was added thrice at the interval of one hour.

オール溶液にリン酸0.05モル，無水酢酸0.35モル過酸化水素1.5モルを等分して，30分間隔で3回および5回に分けて添加した。また過酸化水素1モルとその他の試薬を最初に加え，1時間に2モルの過酸化水素を3等分して添加してみた。これらの実験結果を第5表に示す。第5表よりエポキシ化合物含量の時間的経過を示すと，第10図のようになる。なお，同図に対照として第1表より試薬を一度に添加した結果をも併記した。

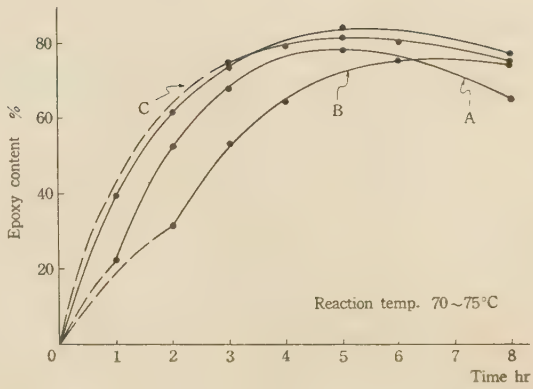

Fig. 10. Relation between epoxy content and time (from Tables 5 and 1).

第10図で，試薬を分割添加したA法，B法は試薬の全量を最初に加えた場合よりも劣っているが，C法は過酸化水素量が多いためか，いくらかよい結果を示している。これら試薬は最初に一時に加えた方が結果がよいばかりでなく操作が簡単でよい。

VI. リン酸の添加量の影響

イオン化酸性助剤であるリン酸の添加量の影響を調べてみた。この試験に使用したワックスの特数はつぎのとおりである。

Acid value 1.2, Sapon. value 122.2, Iodine value 82.7,
Unsaponifiable matters 46.0%, n_D^{40} 1.4561.

不飽和1モルに相当するワックスのトルオール溶液に，反応温度70～75°Cで，30%過酸化水素1.5モル，酢酸0.7モルおよびリン酸を最初に一度に加えて，リン酸使用量を0.05モル，0.1モルとしたときの結果を第6表に示す。

Table 6. Effect of the quantity of phosphoric acid.*

H_3PO_4 (mole)	Time (hr)	Iodine value	Rate of reaction (%)	Oxirane−O (%)	Epoxy content (%)
0.05	3	36.4	56.0	2.59	52.3
	4	27.2	67.1	3.10	62.6
	5	20.9	74.7	3.48	70.3
	6	15.7	81.0	3.80	76.7
	7	11.4	86.2	4.01	80.9
0.1	3	15.5	81.3	3.56	72.0
	4	6.3	92.4	3.98	80.4
	5	3.2	96.1	4.12	83.2
	6	2.7	96.9	4.10	82.8

* To 1 mole of ethylenic bond, 1.5 mole of 30% hydrogen peroxide, 0.7 mole of acetic acid and phosphoric acid were simultaneously added at 70～75°C.

この表より，エポキシ化合物含量の時間的経過を示すと，第11図のようになる。

第11図より，リン酸0.05モル使用した場合は，曲線の傾向から，反応開始後大略8時間目ごろに最高エポキシ化合物含量を示すものと思われ，その含量は82%程度と推定される。したがつて，リン酸を倍量0.1モル使用

した場合と比較すると，エポキシ化合物含量では大差ないが，その最高含量に到達する時間は約3時間長く要している。先の無水酢酸と酸酸との比較で，それほど差がないので，無水酢酸を用いた場合も，リン酸使用量を0.1モルにしたときがよいと思われる。

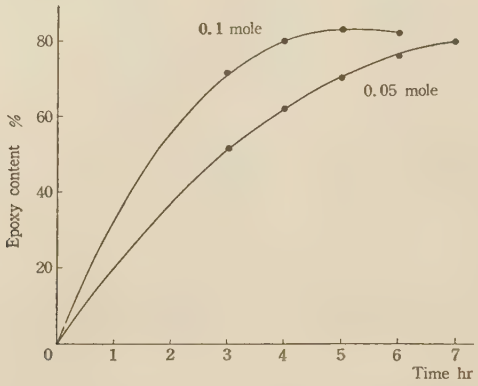

Fig. 11. Relation between epoxy content and time (from Table 6).

要　　約

まつこう鯨油より得た液状ワックスについて，同時法によるエポキシ化反応を行ない，30%過酸化水素を使用して，1. 反応温度，2. 無水酢酸量，(3) 過酸化水素量，(4) 過酸の原料として無水酢酸と酢酸，(5) 試薬の添加方法，(6) リン酸量の影響を反応時間的に調べた。その結果，エポキシ化の最適条件は，反応温度70～75°C，不飽和1モル相当量のワックスに対してリン酸0.1モル，30%過酸化水素1.5モル，無水酢酸0.35モル（工業的に行なう場合には酢酸が適当で，その量は0.7モル）を最初に，同時に，添加することで，この際の最高エポキシ化合物含量は約84%である。

文　　献

1) F. P. Greenspan & R. J. Gall: Ind. Eng. Chem. 45, 2722 (1953).
2) D. E. Terry & D. H. Wheeler : U.S. Patent 2,458,484 (1949); 2,559,177 (1951).
3) W. D. Niederhauser & J. E. Koroly : U.S. Patent 2,485,160 (1949).
4) W. D. Niederhauser : U.S. Patent 2,556,145 (1951).
5) D. Swern & T. W. Findley : U.S. Patent 2,569,502 (1951).
6) N. Prileschajew : Ber. 42, 4811 (1909).
7) D. Swern et al : J. Am. Chem. Soc. 67, 412, 1786 (1945); 68, 1504 (1946).
8) R. J. Gall & F. P. Greenspan : Ind. Eng. Chem. 47, 147 (1955).
9) R. G. White et al : 日本特許出願公告 6369 (1957).
10) A. J. Durbetaki : Anal. Chem. 28, 2000 (1956).

まつこう鯨油の利用に関する研究 (第9報)

まつこう鯨油よりのエポキシ化エステルの可塑剤としての性能

森 幹男・広井 治

STUDIES ON THE UTILIZATION ON SPERM WHALE OIL—IX

Properties of epoxidized esters from sperm whale oil as plasticizer

Mikio Mori and Osamu Hiroi

Several kinds of epoxidized esters prepared from sperm whale oil were examined on some important requisites for plasticizers of vinyliden chloride polymer, namely stability, plasticizing efficiency and permanency (Tables 1～5, Figs. 1～3). Epoxy W, an epoxidized product of liquid waxes which were obtained as distillates in molecular distillation of sperm whale oil and fractionated by wintering, was proved to be well comparable to a commercial plasticizer, butyl epoxystearate, in these properties.

ま え が き

エポキシ化エステルが塩ビポリマーの良好な可塑剤兼安定剤であることは，多数の報文[1]および特許[2]に見られ，また酢ビポリマーにも良好な可塑剤であることが報ぜられている[3]が，塩化ビニリデンポリマーに対する可塑剤としての性能については，現在まで報告されていないようである。

私どもはまつこう鯨油よりのワックスのエポキシ化について調べた[4]のに引き続いて，エポキシ化エステルの塩化ビニリデンポリマーに対する可塑剤としての性能を試験したので，以下報告する。

この研究は1958年6月～10月に行なつた。

実験および考察

試験に供した試料はまつこう鯨油をウインタリングして得た液状部（高級脂肪酸と高級アルコールのエステル約75％とトリグリセリド約25％より成る）Sをエポキシ化したEpoxy S，まつこう鯨油を分子蒸留して得た留出部をウインクリングした液状ワックス（高級脂肪酸とアルコールのエステル約92％とトリグリセリド約8％

Table 1. Properties of raw waxes.

	Acid value	Iodine value	Saponification value	Unsaponifiable matters (%)	n_D^{40}
S	0.97	82.3	128.4	37.7	1.4572
W	1.42	81.6	116.2	46.1	1.4561
G	0.41	110.8	167.4	10.6	1.4651

S : Liquid part obtained by wintering from sperm whale oil and consisted of about 75% of waxes and 25% of triglycerides.

W : Liquid waxes obtained by wintering from the waxes fraction in molecular distillation of sperm whale oil and consisted of about 92% of waxes and 8% of triglycerides.

G : Residue oil in molecular distillation of sperm whale oil, consisting of about 21% of waxes and 79% of triglycerides.

Table 2. Properties of epoxidized waxes.*

	Iodine value	Oxirane-O (%)	Epoxy content (%)	n_D^{40}
Epoxy S	3.3	4.09	83.0	1.4572
Epoxy W	3.6	4.06	83.0	1.4561
Epoxy G	8.2	4.02	61.7	1.4650
E O B	7.9	3.70	—	1.4450

* Epoxidized waxes respectively prepared from S, W and G. E O B represents butyl epoxystearate.

より成る) Wをエポキシ化した Epoxy W, および分子蒸留残油 (高級脂肪酸と高級アルコールのエステル約21%とトリグリセリド約79%より成る) Gをエポキシ化した Epoxy G で, 対照物として市販 Butyl epoxystearate (E O B) を用いた。エポキシ化物の調製は前報[4]記載の方法にしたがつて行なつた。

これら原料ワックスおよびエポキシ化物の性状を第1表, 第2表に示す。

上記分析表より, エポキシ化前後の屈折率がまつたく変化していないことが特に奇異に感ぜられる。

I. 熱安定剤としての効果試験

上記4種類のエポキシ化エステルを塩化ビニリデンポリマー (以下ポリマーと略称) に対し10%添加したコンパンドを110～115°Cで2分間ロール練りを行ない, さらに140～150°C, 120 kg/cm² のポットプレスで成型して, 厚さ約1mmの板状物とした。熱安定剤の効果試験としては, このロール練り後のフイルムならびにプレス成型板の色相をもつて安定度を比較した。安定性の良い順に並べるとロール練り, プレス板ともにつぎのとおりとなる。

$$\text{E O B} \fallingdotseq \text{Epoxy W} \fallingdotseq \text{Epoxy S} > \text{Epoxy G.}$$

この結果より, Epoxy W およびSは, エポキシ系可塑剤の代表的なE O Bとほとんど同程度の熱安定効果を示し, 熱安定剤としても, 充分使用しうることがわかつた。

II. ギャーオーブンによる熱安定性試験およびフェードメーターによる耐光試験

ポリマーに対し, 試料可塑剤10%添加したコンパンドを115°C, 2分間ロール練りして得たフイルムを150°C, 0～120分のギャーオーブン老化試験器に入れて, 試験した結果, E O B, Epoxy W およびSは30分では着色度は大きいが, それ以後, 長期にわたる場合には, それほど着色度は増加していない。したがつて, Epoxy W およびSはE O Bと同程度の安定効果を示している。

III. 熔融粘度

ポリマーに前記4種類の可塑剤をそれぞれ3, 6, 10, 14% 含むコンパンドを作り, 高化式フローテスターで測定温度 165 ± 0.2°C, 荷重 100 kg/cm², ノズル 1.0 ϕ × 10 m/ml の条件で, 単位時間の流れ量 Q cm³/sec を測定, この条件においてポリマーがNewton 流動に近似した流れを示すものと考えて, Hogen-Poisaile の式:

$$Q = \frac{\pi a^4 P}{8 l \eta},$$

a : ノズルの半径 (cm),
l : ノズルの長さ (cm),
P : 荷重 (kg/cm²),
η : 熔融粘度 (poises)

により熔融粘度を計算した。その結果を第3表に示す。

Table 3. Melt viscosity (poises) and plasticizing efficiency.*

Plasticizer	Amount of plasticizer added				Plasticizing efficiency
	3 %	6 %	10 %	14 %	
E O B	1.48×10^4	5.54×10^3	1.44×10^3	6.54×10^2	0.142
Epoxy S	2.09 〃	8.54 〃	2.42 〃	7.83 〃	0.120
Epoxy W	1.88 〃	8.87 〃	2.67 〃	7.63 〃	0.118
Epoxy G	1.73 〃	6.46 〃	3.08 〃	1.17×10^3	0.110

* Base : Vinyliden chloride polymer.

つぎに，得られた熔融粘度の対数を可塑剤含量に対しプロットすると，第1図のごとき直線関係となる。ただし，無可塑剤ポリマーの熔融粘度は 3.80×10^4 poises である。

この直線関係を数式化すると，つぎのようになる。

$$\log \eta_f = \log \eta_0 - KvB,$$

η_f ：可塑化物の熔融粘度，

η_0 ：無可塑剤ポリマーの熔融粘度，

B ：可塑剤含量，

Kv ：熔融流れに及ぼす可塑化効率.

この式より，可塑化効率 Kv を計算してみた。このようにして得た可塑化効率を，さきの第3表に記載しておいた。

可塑化効率 Kv 値が大きくなるほど，可塑剤として熔融粘度を低下させるのに効果があるので，この表より，E O Bがもっとも良く，ついで Epoxy S および W が同程度に良いことがわかる。

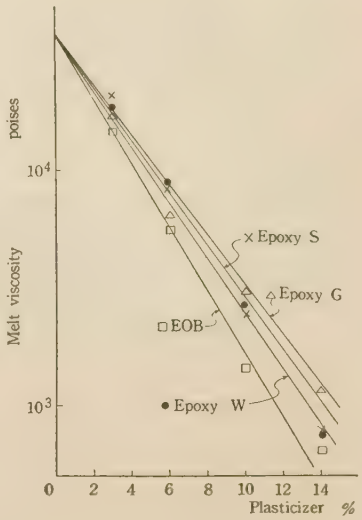

Fig. 1. Relation between melt viscosity and plasticizer content (from Table 3).

IV. 永 久 性

前記4種類の可塑剤を，それぞれ10％含む幅 20 mm，長さ 70 mm，厚さ1 mmのプレス成型板を作り，両面を充分ガーゼでふいて，ひよう量し，70°C のギャーオーブン中で回転せしめ，1～22時間の減量を測定した。各回の測定は，すべて，取りだし放冷後，両面をガーゼでふいてから，ひよう量した。

その結果を第4表および第2図に示す。

Table 4. Decrease in weight of plasticizer kept at 70°C (%).

Time (hr) \ Plasticizer	E O B	Epoxy S	Epoxy W	Epoxy G
1	0.06	0.03	0.02	0.04
2	0.08	0.05	0.04	0.05
4	0.13	0.07	0.06	0.07
8	0.19	0.09	0.08	0.09
12	0.21	0.12	0.09	0.11
16	0.25	0.14	0.11	0.15
20	0.29	0.19	0.13	0.15
22	0.30	0.20	0.15	0.16

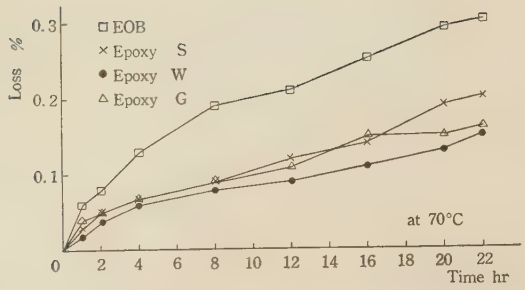

Fig. 2. Relation between loss of plasticizer and time (from Table 4).

第2図より，Epoxy S, W, G は，いずれも EOB に比較して，きわめてすぐれた永久性を示しているが，Epoxy S, W, G 三者間の違いは，ほとんどなく，Epoxy W がやや良い結果を与えている。Epoxy S が組成上 Epoxy W に近いにもかかわらず，Epoxy G と同じような経過を示しているのは疑問に思われる。

V. 低温柔軟性

Epoxy S, W, G をそれぞれ 3, 6, 10, 14% 含む厚さ約 1 mmのプレス成型板を作り，内部ひずみを除くため，50°C，48時間の緩和を行なつたのち，長さ 70 mm，幅 6.4 mm の短ざく型に切り，試片とする。このものを，Clash－Berg の装置[5]を用いて －40°C～＋40°C にわたる，ねじれ角を測定し，次式を用いて，各温度のねじり剛性率 G (kg/cm²) を算出する。

$$G = \frac{270\ LT}{D^3(1 - D\phi}\ ,$$

ただし　L：試片のスパムの長さ (cm),

D：試片の厚さ (cm),

T：トルク (kg/cm),

ϕ：ねじれ角 (度).

この温度-剛性率曲線より，3.17×10^3kg/cm² の剛性率を示す柔軟温度 T_f を求めると，つぎの第5表のごとくになる。

Table 5. Flexural temperature and plasticizing efficiency.*

Plasticizer	Content (%)				Plasticizing efficiency
	3	6	10	14	
Epoxy S	29.3°C	25.5°C	23.3°C	16.5°C	1.30
Epoxy W	–	22.0	16.3	9.5	1.75
Eopxy G	30.0	–	20.5	11.0	1.40

*Base : Vinyliden chloride polymer.

この柔軟温度 T_f を可塑剤含量に対しプロットすれば，第3図に示すような直線関係を得る。ただし，T_0＝34.0°C である。

この直線関係より，次式が成立する。

$$T_f = T_0 - K_t B,$$

T_f：柔軟温度，

T_0：無可塑剤ポリマーの柔軟温度，

B　：可塑剤含量，

K_t：低温柔軟性に関与する可塑剤効率．

Epoxy S, W, G について K_t 値を求めて，うえの第 5 表に記載しておいた。

この K_t 値が大であるほど，可塑剤としては，ポリマー成型物に耐寒性を与えるので，第5表より Epoxy W が一番良い。しかし，これと組成の近似している Epoxy S が，これらのなかで，一番悪い結果を与えているのは，さきの場合と同様，疑問に思われる。

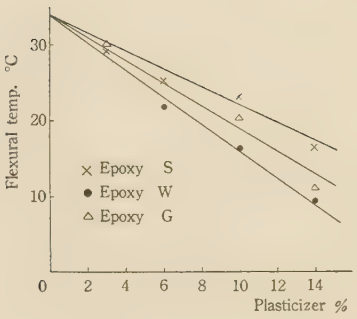

Fig. 3. Relation between flexural temperature and plasticizer content (from Table 5).

要　　約

まつこう鯨油より得られた各種エポキシ化エステルについて，塩化ビニリデンポリマーの可塑剤としての諸要素のうち，安定性，可塑化効率，永久性等を市販 Butyl epoxystearate と比較試験を行なつた結果，安定剤兼可塑剤として Epoxy W が，劣らず有効であることを認めた。

文　　献

1) F. P. Greenspan et al : Ind. Eng. Chem. 45, 2722 (1953).
L. P. Witnauer et al : Ind. Eng. Chem. 47, 2304 (1955).
F. P. Greenspan and R. F. Gall : J. Am. Oil Chemists' Soc. 33, 391 (1956 .
S. P. Fore et al : J. Am. Oil Chemists' Soc. 35, 469 (1958).
J. Dyorak et al : Chem. prumysl 8 (33), 209 (1958).

2) W. D. Niederhauser : U.S. Patent 2,556,145 (1951).
F. P. Greenspan and R. J. Gall : U.S. Patent 2,692,271 (1954).
W. C. Ault and R. O. Feuge : Brit. Patent 775,326 (1957).
D. Swern H. B. Knight : Brit. Patent 775,714 (1957).
S. P. Rowland and R. F. Conyne : U.S. Patent 2,822,368 (1958).
D. Swern and H. B. Knight : U.S. Patent 2,898,348 (1959).

3) L. S. Silbert and Wm. S. Port : J. Am. Oil Chemists' Soc. 34, 9 (1957).

4) 森，広井：本誌 9, 38 (1961).

5) R. F. Clash and R. M. Berg : Ind. Eng. Chem. 34, 1218 (1942).

ガスクロマトグラフィーによる油脂の分析 (第1報)

飽和高級アルコール

森　幹男・堀井武夫・岩切泰子

ANALYSIS OF FATS AND OILS BY GAS LIQUID CHROMATOGRAPHY—I

Saturated fatty alcohols

Mikio Mori, Takeo Horii and Yasuko Iwakiri

The experiments were designed with a mixture of saturated fatty alcohols to establish the gas-liquid chromatographic method for the analysis of sperm whale alcohols.

Alcohols were applied on the column in the form of acetates. The separated peaks on the chromatogram were identified by reference to the authentic alcohols (Table 2) and by the relative retention times (Fig. 2). The optimum conditions of gas-liquid chromatography were examined with four types of stationary phase and with helium as a carrier gas. The best result was obtained on the following conditions; 4 m. column packed with firebrick containing 33% by weight of improved silicone grease, column temperature 230°C., and helium flow rate 90 ml./min. (Table 3). Percentages of component alcohols were calculated from the analyzed area percentages for each peak by weight and a good reproducibility was observed (Table 4). The analysis of gas liquid chromatography was compared to that of fractional distillation on the same sample and a slight difference was found in major component alcohols (Table 5). Hydroxyl values of the original alcohols calculated from the data obtained by the gas-liquid chromatographic analysis were about 2% higher than those found directly on the original alcohols (Tables 5, 6 and 8). The gas-liquid chromatography was found to be a satisfactory method for the quantitative analysis of poly-constituent system in spite of comprising a few problems. There was no significant difference between the original and hydrogenated sperm whale alcohols in the carbon number composition by the gas-liquid chromatographic analysis (Table 8). When materials were injected into column in the form of alcohols, tailing was observed on the chromatograms and good results were not obtained.

ま え が き

James および Martin[1] が高級脂肪酸の分離にガスクロマトグラフィーを用いて以来，油脂類の分析にこの方法が繁用されるようになつた。高級アルコールについて，Linkら[2] は固定液相にカーボワックス 4000 モノステアレートおよびシリコングリースを用いて，飽和高級アルコールの分離を行ない，さらにポリエステルを固定液相として，飽和，不飽和アルコール混合物をアセテートとして，分離することができたと述べている[3]。

私どもはまつこう鯨油高級アルコールの組成分析に，ガスクロマトグラフィーを用いることを試みた。本報では飽和高級アルコールについて，検討した結果を報告する。

この研究は 1960 年 3 月～9 月に行なつた。

実験および考察

I. 試　料

本実験に使用した高級アルコールの性状は第1表のとおりで，これらの高級アルコールは常法にしたがつて，アセチル化し，アセテートとしたものをガスクロマトグラフィーの試料とした。

Table 1. Properties of higher fatty alcohols.

		Acid value	Sapon. value	Iodine value	Hydroxyl value	Solidifying point (°C)
Cetanol*	A	0.1	0.2	0.3	224.0	46.3
〃	B	0.1	0.2	1.3	221.8	47.2
〃	C	—	—	0.1	218.2	46.8
〃	D	0.2	0.2	1.8	215.3	48.5
〃	E	—	—	2.1	215.3	48.8
Lauryl alc.		—	—	0.1	298.1	—
Cetyl alc.		—	—	0	230.5	—

*Cetanol : Commercial hydrogenated sperm whale alcohols.

II. ガスクロマトグラフィー

装置は日立製作所製 KGL-1型ガスクロマトグラフを用い，キャリヤーガスはヘリウムを使用した。

固定液相としては，下記4種を用い，固定相担体には，20～40メッシュのケイソウ土レンガ粒を用いた。

(i) シリコングリース High vacuum grease, Dow Corning Covporation.

(ii) 酢酸エチル処理シリコングリース (i)のシリコングリース1部を6部の酢酸エチルに溶かし，2部のエタノールを加えて，かきまぜ，静置し，上澄液を傾斜して除き，さらにこの操作を繰り返し，最後にエタノールで2回洗い，溶剤を加熱除去して得たもの。以下シリコングリース-Pと略記。

(iii) ポリエチレングリコール 4000 Polywax 4000，岩城製薬（株）製。以下 PEG 4000 と略記。

(iv) サーモル Thermol，島津製作所製，高温用カラム充填剤。

(iv)を除き，上記固定液相は担体に重量で，33% 浸みこませた。各充填剤はそれぞれステンレス製U字型カラム（内径4mm，長さ1m）に充填した。

操作条件は試料アセテート量 10μl，注入温度 約340°C，カラム温度 200～245°C，キャリヤーガス流速 20～120 ml/min，検出器のブリッヂ電流 175 mA，レコーダーの感度2で行なつた。

III. アルコールの同定

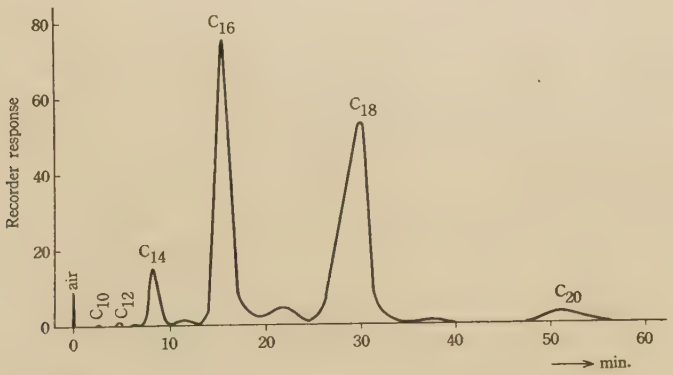

Fig. 1. Chromatogram of Cetanol E acetates.
Conditions : 4 m. column packed with firebrick containing improved silicone grease (33% by wt.); column temperature, 230°C.; helium flow rate, 90 ml./min.; sample size, 10 μl.

上記条件下で，ガスクロマトグラフィーを行なつた代表的な一例を挙げると，セタノールEアセテートを試料とし，固定液相にシリコングリース Pを用いて，第1図のようなクロマトグラムを得た。

第1図の各ピークは精密分留による組成分析の結果より，図に示した炭素数のアルコールアセテートのピークと思われるが，さらに確認するために，標準品との比較，ならびに各ピークの比保持時間と推定炭素数との関係を求めた。標準品として精密分留によつて得た第1表記載のラウリルアルコールとセチルアルコールを使用した。これらの標準アルコールより得たアセテートのクロマトグラムから，面積比率によつて求めた組成とヒドロキシル価より計算した組成を第2表に示す。

Table 2. Composition of authentic lauryl and cetyl alcohols (wt.%).

Carbon no.		C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{17}	C_{18}
Lauryl alc.	from hydroxyl value		93.2	6.8			
	from peak area*	0.6	98.2	1.2			
Cetyl alc.	from hydroxyl value				96.3		3.7
	from peak area*				98.8	1.2	

* Conditions of gas-liquid chromatography: 4 m. column packed with firebrick containing improved silicone grease (33% by wt.); column temperature, lauryl alcohol 200°C, cetyl alcohol 230°C; helium flow rate, 90 ml/min.; sample size, 10 μl.

第2表から標準としたアルコールはガスクロマトグラフィーでもかなり純粋なことがわかつたが，これらアルコールのアセテートを，それぞれ40%，6%，第1図に掲げたセタノールEのアセテートに混合して，同条件下でガスクロマトグラフィーを行なつた。その結果，推定ピークのみが添加前に比較して大となり，また添加前後の各ピークの比保持時間はよく一致し，第1図に示したC_{12}およびC_{16}の炭素数の推定は正しいことが確認された。

つぎに，一般に同族体では炭素数と保持容量(または比保持時間)の対数とは直線関係にあると云われている。第1図の各ピークの比保持時間の対数と推定アルコールの炭素数とをプロットしてみると第2図に示すような直線が得られ，第1図のC_{12}およびC_{16}以外のピークの炭素数の推定も正しいことがわかつた。また，偶数炭素数

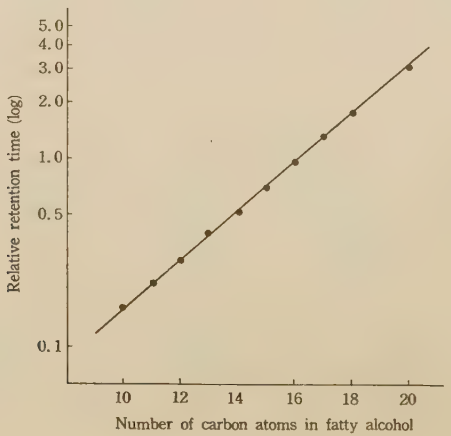

Fig. 2. Plot of log retention time relative to acetate of cetyl alcohol versus number of carbon atoms in the constituent fatty alcohol of cetanol E acetates (from Fig. 1).

のアルコールアセテートの間に見られる小さなピークを一応奇数炭素数のものと考えて，同様にプロットすると第2図に見られるように，前記直線上に並ぶ。油脂中に奇数炭素数の高級脂肪酸の存在が認められている[4]ので，この小さなピークは奇数炭素数アルコールのアセテートのピークと考えられる。

IV. 固定液相および操作条件の検討

以上により，各ピークを同定することができたが，各飽和アルコールアセテートを分離するのに，最適な充填剤および操作条件を調べるため，セタノールAアセテートを用いて，II項に記載した4種の充填剤，ならびに操作範囲で，ガスクロマトグラフィーを行なった。

各条件下で得られたクロマトグラムの各ピークの理論段数 n は Desty[5] の提出した(1)式により，また隣接ピーク間の分解度 R は Phillip[6] の提出した(2)式により算出し，その結果を第3表に示した。

Number of theoretical plate[5]
$$n = 16\left(\frac{t_z}{w}\right)^2, \qquad (1)$$

Resolution[6]
$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{w_1 + w_2}, \qquad (2$$

t_z: Elution time of peak,

w: Width of peak as measured at the base-line intercepts of the tangents to the peak.

Table 3. Effect of operating conditions with Cetanol A acetates.

Operating conditions				No. of theoretical plate*					Resolution**			
Liquid phase	Column (m)	Temp. (°C)	Helium (ml/min)	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}	C_{18}	$C_{14}-C_{15}$	$C_{15}-C_{16}$	$C_{16}-C_{17}$	$C_{17}-C_{18}$
Silicone grease	4	230	80	169	105	199	187	361	0.96	0.97	1.02	1.16
Silicone grease-P	2	230	20	308	88	210		491	0.86	1.06		
	2	230	40	116		107		220				
	3	230	75	307	173	324	333	406	0.82	1.21	1.19	1.45
	3	230	90	225	137	208		324	1.00	1.02		
	4	230	90	372	256	433	350	529	1.33	1.52	1.35	1.52
	4	230	120	241	296	283	433	416	1.26	1.28	1.31	1.61
PEG 4000	2	200	120	212	202	225	265	331	1.18	1.42	1.03	1.39
	2	210	80	247	194	241		288	1.03	1.19		
	2	230	60	324	59	233		203	0.73	0.81		
	3	215	90	324	356	387		507	1.38	1.71		
	3	230	75	317	121	367		366	0.97	1.16		
Thermol	2	230	40	219	369	400		282	1.64	1.10		
	3	230	60	324	256	324		467	1.52	0.75		

Silicone grease: High vacuum grease, Dow Corning Co.
Silicone grease-P: Improved silicone grease.
PEG 4000: Polyethylene glycol 4000.
Thermol: Column packing for high temperature.
* Caluculated by the equation (1). [5]
** Caluculated by the equation (2). [6]

第3表より固定液相にシリコングリースを用いた場合は，相対的に理論段数 n および分解度 R の値が低く，各成分の分離は，あまり良好とは云えない。また，サーモル，PEG 4000 では C_{17} アルコールのアセテートを分離

することができず，特にサーモルでは，テーリングの現象が認められた。シリコングリース-Pの場合は，各成分の分離がよく，カラムの長さ4m，温度230°C，ヘリウム流速90 ml/min のとき，もつともよい分離効果を得た。この場合，試料注入時より，C_{18}アルコールアセテートの溶出終了までの所要時間は約30分であつた。

V. 定量

以上により，最適の固定液相および操作条件を選定することができたので，クロマトグラムから相対面積比較法により，アルコールの組成を求めてみた。一般に，類似物質の混合物では，ピークの面積比率は重量比率にほぼ一致すると云われているので，セタノールAのアセテートについて，前記最適条件下で，ガスクロマトグラフィーを行ない，各アルコール成分量の再現性を調べてみた。その結果を第4表に示す。

Table 4. Analysis of Cetanol A (wt. %).*

Exptl. no. \ Carbon no. / Method**		C_{10}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}	C_{18}
1	A		0.9		9.2	2.0	65.1	2.0	20.8
	B		0.3		8.8	1.0	69.3	1.1	19.5
2	A	0.1	1.0		9.9	2.0	65.1	2.0	19.9
	B		0.3		9.1	1.2	67.6	1.8	20.1
3	A		0.4		8.1	1.9	65.7	3.7	20.2
	B		0.3		7.4	1.0	67.9	2.6	20.7
4	A		0.5		8.4	2.0	65.1	2.7	21.2
	B		0.5		8.2	1.3	65.1	2.1	22.8
5	A	0.3	0.5		8.6	1.5	64.3	3.7	21.1
	B		0.1		5.4	1.0	68.6	2.6	22.3
6	A	0.3	0.8	0.3	8.7	2.0	64.0	2.4	21.5
	B		0.3		8.2	1.4	67.8	1.2	21.1
7	A	0.5	0.8		8.4	1.5	66.0	2.5	20.3
	B		0.3		8.4	0.8	69.8	1.2	19.5
Aver.	A	0.17	0.70		8.76	1.84	65.04	2.71	20.71
	B		0.30		7.93	1.10	68.01	1.80	20.86
S.D.	A		0.21		0.56	0.31	0.66	0.68	0.55
	B		0.11		1.14	0.19	1.41	0.61	1.20
Aver. S.D.	A				0.50				
	B				0.78				

* Operating conditions: 4 m. column packed with firebrick containing improved silicone grease (33% by wt.); column temperature, 230 °C.; helium flow rate. 90 ml./min.; sample size, 10 μl.

** Method A : The area of each peaks was determined by cutting them out from the chart and weighing.

Method B : The area of each peaks was determined by the automatic integrator (Librascope Inc.).

第4表より積分器による方法は，再現性の点で重量法に若干劣るが，操作が簡便なので，積分器も充分実用に供せられることがわかつた。

つぎに，セタノールCおよびEを用いて，精密分留法とガスクロマトグラフィー法で組成分析を行ない，比較した結果を第5表に示す。

Table 5. Analysis of Cetanol by fractional distillation* and by gas-liquid chromatography** (wt.%).

	Method	Carbon number									Hydroxyl value	
		C_{10}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}	C_{18}	C_{20}	Calcd.	Found
Cetanol C	Distn.				6.7		53.7		35.9	3.7	222.6	218.2
	G.L.C.	0.4	0.4	Trace	8.6	0.7	45.9	3.8	38.8	1.4	224.3	
Cetanol E	Distn.				0.3		42.9		50.1	6.7	215.5	215.3
	G.L.C.				4.8	0.3	38.5	3.5	51.0	1.9	219.6	

* A fractionating column (60 cm.) packed with helix wire equivalent to 25 of theoretical plate was used.

** Operating conditions are shown in the footnote of Table 4.

第5表よりガスクロマトグラフィーでは，低分子アルコールの存在が認められ，さらに奇数炭素アルコールの分離のため，精密分留法とは主成分について，若干，異なつた組成値を与えるが，奇数炭素アルコールを偶数炭素アルコールに含めて計算すると，あまり大きな違いはないようである。

つぎに，某社の代表的製品であるセタノールBおよびDについて，ガスクロマトグラフィーにより，その組成を求めてみると，第6表のようになつた。

Table 6. Analysis of Cetanol B and D (wt.%).*

	Carbon number									Hydroxyl value	
	C_{10}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}	C_{18}	C_{20}	Calcd.	Found
Cetanol B	0.4	1.1	0.6	7.7	2.1	44.8	2.4	38.0	2.9	224.5	221.8
Cetanol D		0.4	0.4	4.4	1.4	39.8	3.9	42.9	7.3	218.3	215.1

* Conditions of gas-liquid chromatography were the same as given in the footnote of Table 4.

またこう鯨油アルコールをウインタリングして得た固体部と，それを水添して得た飽和アルコールについて，水添前後の組成をガスクロマトグラフィーにより調べてみた。水添前後の性状と組成分析の結果を第7表，第8表に示す。

Table 7. Properties of sperm whale alcohols.

	Iodine value	Hydroxyl value	Solidifying point (°C)
Sperm whale alcohols*	38.1	220.8	36.8
The hydrogenated product	1.3	—	47.9

* Solid parts of sperm whale alcohols obtained by wintering.

不飽和アルコールを含むまつこう鯨油アルコールをウインタリングして得た固体部と，それを水添したものと，各アセテートのクロマトグラムは，ほとんど一致し，不飽和アルコールも飽和アルコールとして計算した第7表にみられるように，水添前後の組成の差は，ほとんどなく，この程度の不飽和アルコールを含む試料でも，炭素数による組成の計算はできるものと考えられる。ただ，水添前になかつたC_{13}，C_{19}の奇数炭素アルコールに相当

すこしピークが水添後，ごく少量ではあるが，認められた。このピークはその前後の炭素数の不飽和アルコールかとも思われる。

Table 8. Analysis of sperm whale alcohols before and after hydrogenation (wt.%).*

	Carbon number										Hydroxyl value	
	C_{10}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}	C_{18}	C_{19}	C_{20}	Calcd.	Found
Before hydrogenation	0.2	0.2		3.6	1.6	49.9	4.2	36.6		3.7	221.6	220.8
After hydrogenation	0.2	0.4	0.5	4.0	1.8	49.8	3.2	34.8	0.9	4.4	222.0	—

* Properties of sperm whale alcohols before and after hydrorenation are shown in Table 7. Conditions of gas-liquid chromatography were the same as given in the footgnote of Table 4.

つぎに，第5，6，8表の結果をとおして，各ガスクロマトグラフィーの分析結果に基づき，各組成アルコールの含量から，もとの試料アルコールのヒドロキシル価を算出してみると，試料アルコールについての実測値より，若干，高くなつた。これは各組成アルコールアセテートの相対感度に差異のあること，また少量混合する炭化水素によると考えられるが，この点についての検討は容易でないので，今回は，一応触れないことにした。上記のように，面積比率をそのまま重量比率としても，ヒドロキシル価の相違は約2%前後にとどまり，多成分系の組成分析としては，かなり満足できる値と考えられる。

VI. 飽和アルコールのガスクロマトグラフィー

以上の実験では，飽和アルコールをアセテートに変えたのち，ガスクロマトグラフィーにかけたが，アルコールそのままで分析できるかどうか，を試験してみた。高級飽和アルコールは一般に融点が高く，そのままでは試料注入時に，操作上困難であるので，比較的融点の低いC_8，C_{10}およびC_{12}アルコールを，それぞれ主成分とする3種の市販飽和アルコールについて検討した。すなわち，カラム温度180～200°C，固定液相にシリコングリース-Pを用いた場合は，テーリングが見られたが，アルコールをアセテートにすると対称形のピークが得られた。しかし，アルコールの炭素数の増加とともに，ピークの形は悪くなつた。サーモルカラムではアルコール，アセテート，いずれの場合も，良い結果は得られず，高級アルコールをアセテートにせず，そのまま，ガスクロマトグラフィーで分析するには，この実験条件下では，困難なことがわかつた。

要　約

まつこう鯨油アルコールの組成をガスクロマトグラフィーで分析するため，まず，飽和アルコールをアセテートに導き，これを試料として検討を行なつた。

クロマトグラム上の各ピークは推定物質添加法，および比保持時間と成分アルコールの炭素数との関係より，同定した。ヘリウムをキャリヤーガスとし，4種の固定液相を用いた場合の最適操作条件を調べて，酢酸エチル処理を行なつたシリコングリースを固定液相とし，カラムの長さ4m，カラム温度230°C，キャリヤーガスの流速90 ml/min の条件がもつとも良いことを認めた。分離された各ピークの面積比率を重量比率として表わし，上記最適条件下で組成分析を行ない，良好な再現性を得た。また，同一試料について，精密分留による組成分析値と比較したが，ガスクロマトグラフィーでは奇数炭素アルコールの分離のため，主成分に若干違つた組成値が得られた。また，ガスクロマトグラフィーによつて得た組成より計算した試料アルコールのヒドロキシル価は実測

値と約2％前後の差にとどまり，多成分系組成分析として，満足すべきものと考えられる。多少の不飽和アルコールを含むまつこう鯨油アルコールについて，水添の前後に，ガスクロマトグラフィーにより組成を分析したが，ほとんど差がなく，多少の不飽和アルコール混合物でも炭素数による組成分析は可能であることがわかつた。なお，アルコールそのままで，ガスクロマトグラフィーを行なつたが，テーリングのため分離が悪く，アセテートに比較して良い結果が得られなかつた。

文　献

1) A. T. James and A. J. P. Martin : Biochem. J. 50, 679 (1952).
2) W. E. Link et.al : J. Am. Oil Chemists' Soc. 38, 20 (1959).
3) W. E. Link et al: J. Am. Oil Chemists' Soc. 36, 300 (1959).
4) B. M. Craig et al: Can. J. Chem. 36, 1297 (1958).
M. A. Khan et al: J. App. Chem. 8, 549 (1958).
5) D. H. Desty : "Vapour Phase Dhromatography" P xiii (1957).
6) D. S. G. Phillip : Second Symposium on Gas Chromatography, Amsterdam, May 22, 1958.
W. J. Jones and R. Kieselbach: Anal. Chem. 30, 1591 (1958).
日本分析化学会編 "機器ガス分析法" p. 33 (1960).
7) 日本分析化学会編 "機器ガス分析法" p. 92 (1960).

フィッシュソーセージのビタミンA強化について（第1報）

ソーセージ中のビタミンA測定法，製造時および貯蔵中のビタミンA変化の予備試験

長谷川正男

VITAMIN A ENRICHED FISH SAUSAGE—I

A determination method of vitamin A in fish sausaage, and preliminary studies on the loss of vitamin A during manufacturing and storage

Masao Hasegawa

There have been some difficulties in the determination of vitamin A in fish sausage, and no reliable method has been yet established. The CARR–PRICE method was also proved to be wholly unsuitable for this purpose, even when applied to the unsaponifiable matter isolated from the sausage. The main problem was the existence of some interfering substances in the unsaponifiable fraction which exhibited an absorption spectrum resembling to that of vitamin A (Fig. 1). This absorption was found to be originated from some spices (Fig. 3), and this fact suggested that vitamin A in fish sausage may be estimated by the usual spectrophotometric method, if blank tests were run simultaneously. Results of the experiments were satisfactory (Tables 1 and 2), and using this method the vitamin A–enriching technique and the changes of vitamin A during storage were studied (Tables 3～8, Figs. 4～6).

ま え が き

フィッシュソーセージの普及とともに，現在の食生活で欠乏し勝ちな栄養素の補給，殊にビタミンAの強化が必要であると強調されてきた。しかしこれを実施するには，ビタミンA測定法を確立し，これを用いて製品へのその均一な添加法および製品貯蔵中の添加ビタミンA残存率を検討する必要がある。

実 験 の 部

実験1　ソーセージ不ケン化物の吸収曲線とそのビタミンA測定への影響

フィッシュソーセージの不ケン化物を，一般食品中のビタミンA定量法である CARR PRICE 反応によつて定量する場合，黄色を呈する妨害物質が存在し，この除去なしには定量が困難である。又三塩化アンチモンによる発色は不安定であることなどから，簡単にはソーセージ中のビタミンA定量に応用することが出来ない。馬場は[1] ビタミンA定量シンポジュウムにおいて，これらの点を指摘して，ビタミンA無添加ソーセージの近紫外部波長の吸光度も同時に測定し，吸光度の差から強化ビタミンAの定量が可能であるとの見解を述べた。著者はこれにもとづき少しく検討し，以下実験を行なつた。

フィッシュソーセージ中のビタミンAを，近紫外部の波長における吸光度によつて測定する場合，妨害物質の

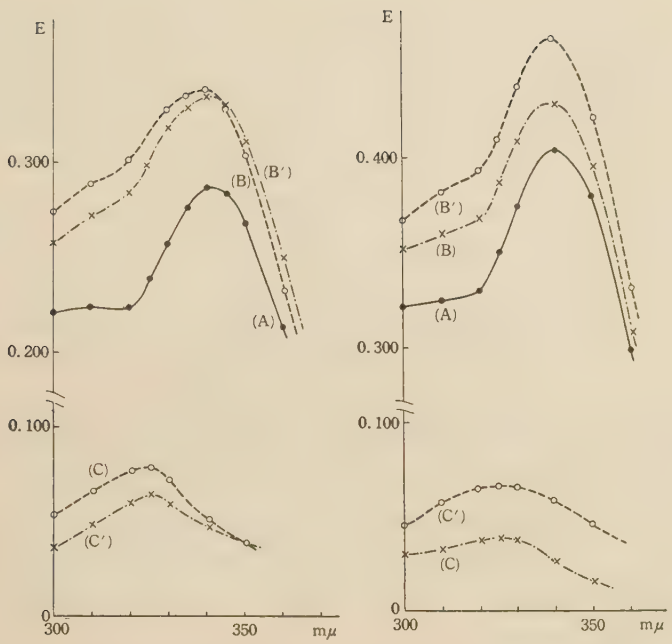

Fig. 1. The absorption spectra of the unsaponifiable matter from fish sausage. (A)…sausage without vitamin A, (B) or (B′)… …(A)+vitamin A, (C) or (C′)…the difference of (B) or (B′) and (A).

吸光度をまず知るために，比較的新らしいソーセージについて吸収スペクトルを測つた。試料の処理と測定法は次の通りである。

フィッシュソーセージを乳鉢中ですりつぶし，5.0gをビーカーにとる。以下の操作は「薬剤のビタミンA定量法[2]」に従つて行つたが，吸光度の測定はベックマンDU型分光光度計を用いた。ビタミンAの回収試験には，すりつぶしたソーセージ 5.0g に単位既知のビタミンAを加えて前と同様の処理と吸光度の測定を行なつた。回収率は同一波長における両者の吸光度の差から吸収曲線を作り，これを添加ビタミンAの吸収曲線として E325mμ に 1900 の係数を掛けてビタミンA単位を算出した。これらの結果は第1図と第1表の通りである。

Table 1. Recovery of vitamin A added to fish sausage (Whole unit per 5 g.).

No.	Vitamin A added	Vitamin A found	Recovery (%)
1	105	95.6	91.0
2	105	111.2	105.8
3	41.8	36.1	86.3
4	62.8	62.7	99.9

又このビタミンA無添加ソーセージにおいて示された妨害物質が，何に原因するものか検討するために定性的な試験を行つた。ソーセージの主原料と，香辛料その他について，不ケン化物の吸収曲線を得たが，妨害物質は副原料中に含まれていることを知つたので，香辛料その他の副原料についてだけそれらの吸収曲線を第2図に示した。

結果と考察

1) ビタミンA無添加ソーセージの吸収極大は第1図のようにおよそ 340mμ にあつて，ビタミンAの吸収極大の波長である 325mμ においても可成り大きい値を示した。即ち $E^{1\%}_{1\,cm}$ 325mμ は 0.0354 で，ソーセージ 100g 当りにしてビタミンA約 6,700 単位に相当することを意味している。

2) しかしビタミンA添加ソーセージとそうではないソーセージの，不ケン化物の吸収曲線から，各波長における両者の差をとつて曲線を作ると，ほぼ 325 mμ に極大を示すことがわかつた。

3) ビタミンAの回収試験は，始め成績悪くせいぜい 85% の低い回収率しか得られなかつた。この原因が実験

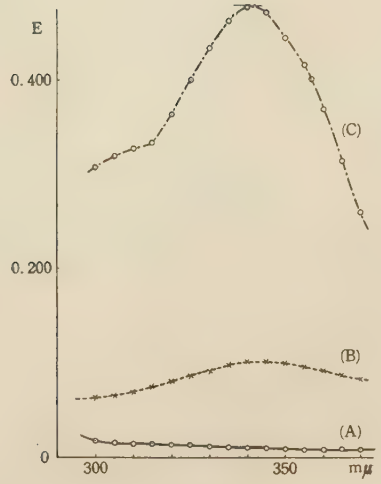

Fig. 2. The absorption spectra of the unsaponifiable matter from spices and other common ingredients of fish sausage.
(A)…Chill pepper, nutmeg, gallic powder, neo-fraskin, ascorbic acid, citric acid and edible pigment No. 102.
(B)…(A)+pyroliqueous liquid.
(C)…(B)+white pepper.

操作にあるのか，ソーセージのある成分によるビタミンAの破壊のためかわからなかつたが，実験操作中，不ケン化物の抽出と水洗が他の場合に比較して著しくemulsionができ易く，なかなか壊れにくいことが認められていた。これは乳化剤として加えるレシチンによるのではないかと考えられたが，レシチンとショートニングオイルにビタミンAを加えて回収試験を行つた結果では，第2表のごとく回収率は決して悪くはなかつた。レシチンはケン化によつて，もはや殆んど乳化剤としての機能を果さないものと思われた。次にケン化後の液の粘度が高いことが関係していると考えて，ケン化後沈殿している炭水化物を出来るだけ分液濾斗に移さず，ケン化フラスコ中でエーテルによつてよく洗つてその後は同様の操作を行なつたところ，第1表の様に低単位では回収率が低いが，大体満足出来る結果が得られる様になつた。又後に示す様に比較的高単位のものでは高い回収率を得た（第6表参照）。炭水化物がemulsionの保護コロイドを作ることは文献[3]に見えている。

4) 340mμに吸収極大を示す成分は，ソーセージの副原料中のくん液にも多少存在する様であるが，大部分はこしように含まれるものであることが分つた。しかしこの物質が何であるかは未だ明らかでなく，これを除くことも又出来ないが，ビタミンA無添加ソーセージのE価，特にE325mμが個個の間で変動が少く，時間的にも変化が小さければ，ソーセージ中のビタミンAの測定は以上の方法で可能と考えられた。

Table 2. Recovery of vitamin A added to the mixture of lecithin and shortening oil (Whole unit per 1g.).

No.	Weight of sample (g.)	Vitamin A added	Vitamin A found	Recovery (%)
1	1.0388	1,350	1,235	91.5
2	1.0958	1,425	1,343	94.2

Liver oil was added to the mixture of 2.7707g. crude lecithin and 11.5707g. shortening oil.

実験2 ビタミンA無添加ソーセージのE価の変動と時間的変化

実験1の結果と考察にもとずいて，ビタミンA無添加ソーセージの不ケン化物について，そのE価の個々の間の変動と，貯蔵による変化をみた。使用した試料は，製品間の変動をみる場合同一ロットから2本のソーセージをとり，1本ずつ均一に混合したものについて測定した。このくり返しは2回であつた。次に貯蔵中の変化は，一般の市販品と同じもので，貯蔵日数の異つたものを5種類即ち，4日，7日，25日，41日および56日経過したものについて測定した。実験操作は前と同様である。

結果と考察

測定の結果は，同一製品間の変動については第3表に，貯蔵による変化については第4表に，それぞれ $E\,\frac{1\%}{1\,cm}$

325mμと$E^{1\%}_{1\,cm}$ 340mμで示した。又貯蔵日数による吸収曲線の変化は第3図にも示した。

Table 3. Variations in $E^{1\%}_{1\,cm}$ 325mμ and $E^{1\%}_{1\,cm}$ 340mμ of the unsaponifiable matter of the sausage from the ones belonging to the same lot.

1)			2)		
No.	$E^{1\%}_{1cm}$ 325mμ	$E^{1\%}_{1cm}$ 340mμ	No.	$E^{1\%}_{1cm}$ 325mμ	$E^{1\%}_{1cm}$ 340mμ
1	0.0359	0.0426	1	0.0350	0.0395
2	.0352	.0406	2	.0358	.0401
Mean	.0356	.0416	Mean	.0354	.0398

Table 4. Relation between storage-time and $E^{1\%}_{1cm}$ 325mμ or $E^{1\%}_{1cm}$ 340mμ of the unsaponifiable matter of the sausage.

Storage-time (Days)	$E^{1\%}_{1cm}$ 325mμ	$E^{1\%}_{1cm}$ 340mμ
4	0.0359	0.0426
7	.0352	.0406
25	.0358	.0399
41	.0341	.0390
56	.0345	.0398
Mean	.0353	.0404
Range	.0018	.0036
σ	.0008	.0018

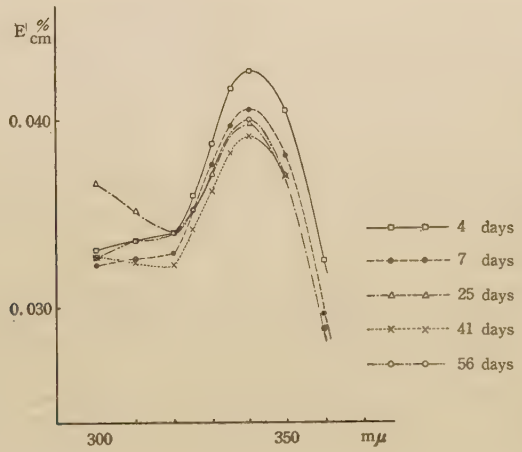

Fig. 3. Relation between storage-time and E-value of the unsaponifiable matter of the sausage.

1) 個々の製品間の変動は，$E^{1\%}_{1\,cm}$ 325mμで2%位，$E^{1\%}_{1\,cm}$ 340mμでは5%位の差がみられるだけである。試験回数が少いので確かなことは言えないが，一応こしようを目安としてソーセージ原料の混合状態を考える

と，可成り均一であると思われる。

2) 貯蔵中の変化は，$E^{1\%}_{1\,cm}$ 340mμが少し減る傾向を示し，56日間で約9％減少した。又$E^{1\%}_{1\,cm}$ 325mμは必ずしも減るとは思われないが，この期間で5％位と見られる。

従って約2ケ月間における，ビタミンA無添加ソーセージの成分の変化と，個々の間の変動が，ビタミンA測定に及ぼす影響は約5％見込んでおけばよいと思われる。

実験3 ビタミンAの添加法について

ソーセージの製造時にビタミンAを添加する場合に，その均一性が問題になる。まして高単位のものを少量加える時は，特にそうである。添加法は，水溶性ビタミンAを使うならば殆んど問題はないと考えられるが，肝油をそのままの形で使用する場合は，油で稀釈し，乳化剤で調味液その他の水溶液に分散させて，主原料に混合させることが適当と考えられたのでこれについて検討した。

試料はショートニングオイルに1g当り170,000ホール単位の分子蒸留鯨肝油を低温で溶融し，乳化剤としてレシチンを加え，主原料（まぐろ，さめ，鯨，いかなどをチョッパーで細切したもの），調味液および水と共に乳鉢中で混ぜ合わせた。原料の割合は第5表の通りで，同様の試験をくり返えし2回行つた。

Table 5. Composition of the test samples of sausage containing vitamin A(g.).

Names of raw materials	(1)		(2)	
	Control	Test	Control	Test
Lecithin and shortening oil mixture	0.8	0.8	0.8	0.8
Whale's liver oil	0	0.0164*	0	0.0127*
Flavouring materials	3.0	3.0	6.3	6.3
Distilled water	10.0	10.0	10.0	10.0
Tuna meat etc.	50.0	50.0	50.0	50.0
Total	63.8	63.82	67.1	67.11

* 0.0614g. of liver oil contained A of 27,880 whole unit. and 0.0127g. of liver oil, 21,590 whole unit.

Table 6. Test on the distribution of vitamin A added in fish sausage (Whole unit per 5 g.).

(1)			(2)		
Added	Found	Recovery %	Added	Found	Recovry %
218	210	96.2	161	158	98.0
	190	87.0		150	93.3

結果と考察

結果は第6表の通りであり，均一性の尺度を回収率から考えると，(1) ではやや均一性を欠いたが，(2) においては，かなり良好なことが分つた。

これにより，少量のビタミンAを添加することもそれ程難しくないと思われた。

実験4 ビタミンAの添加および貯蔵試験

今までの実験から，ソーセージ中のビタミンAの定量は，ビタミンA無添加のものについても同様に行なえば，吸光法により可能であることを知つた。又ビタミンA定量の妨害物質は，経時的にも割合安定であることを見，ビタミンAをソーセージに添加する方法も検討したので，更にこれを商品化する場合の種々の問題を考えてみた。即ち，混合および加熱工程中のビタミンAの安定性や，製品の貯蔵中の変化を見るために実験を行なつた。

〔試料の調製方法〕

フィッシュソーセージ製造法の概略は次の通りである。まず原料の混合割合は第7表の様であるが，試験は，ビタミンA無添加区(C)と，分子蒸留肝油添加区(A)および粉末肝油添加区(B)を作つた。分子蒸留肝油の単位は，1g当り170,000ホール単位，粉末肝油は，1g当り40,000ホール単位である。

Table 7. Compsition of raw materials in fish sausage mixture (kg.).

Names of raw materials	(A)	(B)	(C)
Tuna, whale meat etc.	11.25	11.25	11.25
Lecithin and shortening oil mixture	0.42	0.42	0.42
Flavouring materials	1.70	1.70	1.70
Water etc.	2.20	2.20	2.20
Pyroliqueous liquid	0.075	0.075	0.075
Liver oil or "Dry A"	5.7995×10^{-3}*	25.1976×10^{-3}*	0
Total	15.651	15.670	15.645

* 5.7995 g. of liver oil contained 985,900 whole unit of vitamin A.
25.1976 g. of "Dry A" contained 1,007,900 whole unit of vitamin A.

次にソーセージの製造工程を記すと，

1) チョッパーで主原料を細切し，

2) レシチンとショートニングオイルを加熱溶融して，

3) 水や調味液その他に添加，更に肝油を加えて混合し，十分分散せしめる。

4) 主原料および副原料は，らいかい機で15分間らいかい混合する。(通常はらいかい機で7分，サイレントカッターでは5分位。)

5) 足ぶみのスタッファでライファンケーシング※に詰め，綿糸で結ぶ。

6) 加熱槽で75°C 10分間，更に87°Cで40分間加熱して水冷し，再び極く短時間加熱してしわ延しを行ない，乾燥後包装する。

なお，3) の工程は実験3の方法と少し異なるが，ショートニングオイルとレシチンを多量に使うので，高温で加熱する必要があり，これにビタミンAを溶すと破壊される心配があつたからである。

〔らいかい中の試料について〕

ビタミンA測定に供した試料(A)は，加熱しない状態で直ちに冷蔵庫(−15°C)に36時間貯蔵したものであり，(B)は同様にして60時間貯蔵したものである。

測定にとり出した試料は，(A)と(B)がそれぞれ3本，(1本の内容量は約135 g) (C)は3本一緒にしたものか

---

* 試験品に使用したライファンケーシングは，特に厚さの均一な製品をとり寄せた。厚さの測定値は次の通り $n = 60$, $\bar{x} = 30.12\mu$, $s = 3.48\mu$, 又ライファンケーシングを綿糸で結ぶのは，もつとも熟練した女子従業員が当つた。

ら，各1検体宛とつた。

Table 8. Vitamin A in sausage mixture before cooking (Whole unit per 100g.).

No.	(A)	(B)
1	6,000	6,160
2	6,350	6,630
3	5,890	6,500
Mean	6,080	6,430
Range	460	470
σ	270	290
Amount of vitamin A added	6,300	6,430
Recovery (%)	96.5	99.8

結果と考察

結果は第8表の通りである。らいかい中とケーシングに詰める操作中および短時間ではあるが冷蔵中のビタミンAの損失は，殆んど無いと考えられる。殊に，粉末肝油添加区の(B)では，抗酸化剤添加の影響が大きいので

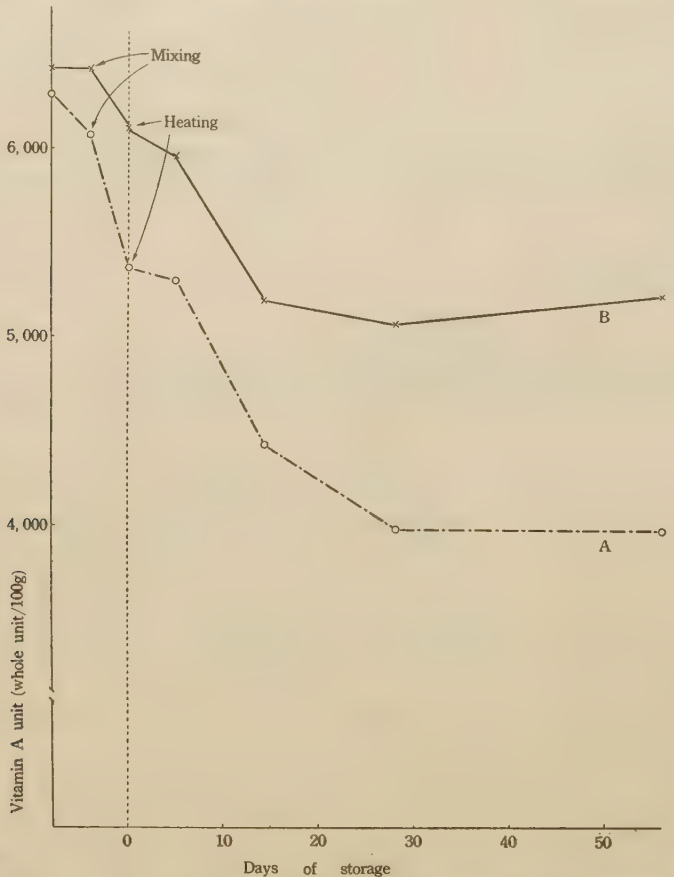

Fig. 4. The change of vitamin A unit in the fish sausage during processing and storage at 32°C ± 1°C for 8 weeks.

はないかと思われる。又ビタミンAの混合状態は良好であつた。

Table 9. Change of vitamin A in fish sausage during storage at 32°C (Whole unit per 100g.).

(A) Added by liver oil.

Storage-time (Days)	Inital	5	14	28	56
1	5,280	5,170	4,370	3,880	4,140
2	5,470	5,450	4,480	4,070	3,800
Mean	5,375	5,310	4,425	3,975	3,970
Recovery (%)	85.4	84.3	70.3	63.0	63.0

To 100 g. of sausage vitamin A of 6,300 whole unit was added.

(B) Added by "Dry A".

Storage-time (Days)	Initial	5	14	28	56
1	6,040	5,830	5,170	4,940	5,300
2	6,160	6,160	5,230	5,110	5,150
Mean	6,100	5,965	5,200	5,075	5,225
Recovery (%)	94.7	92.7	80.7	78.7	81.2

To 100 g. of sausage, vitamin A of 6,430 whole unit was added.

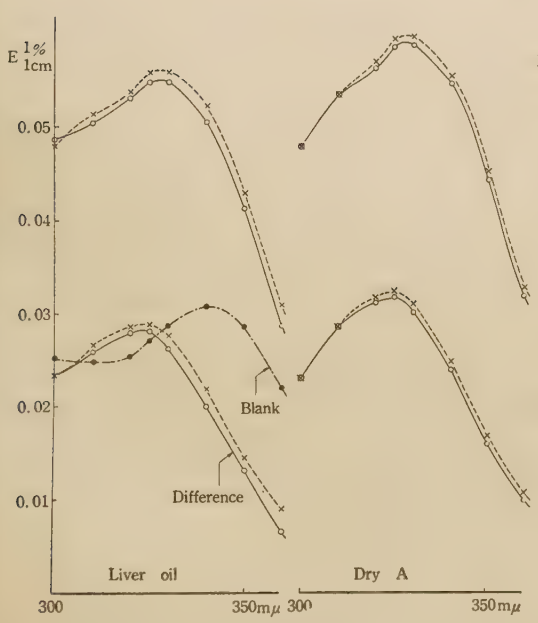

Fig. 5. Storage-time and absorption spectra of unsaponifiable matter of sausage (At start.).

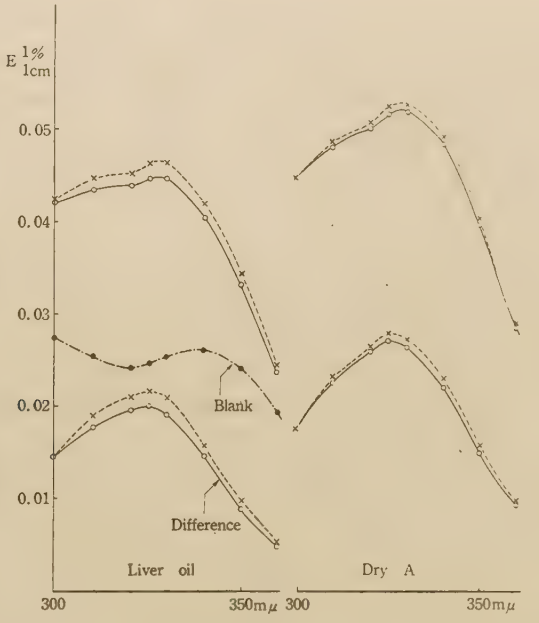

Fig. 6. storage-time and absorption spectra of unsaponifiable matter of sausage (8 weeks storage).

〔貯蔵試験について〕

製品の貯蔵条件は，包装したソーセージを32±0.5°Cのふ卵器に入れて放置した。試験が夏季に行なわれたため，止むを得ずこの様な高温で貯蔵した。

試料は定期的にふ卵器から任意にとり出し，(A)と(B)はそれぞれ別個に3本一緒にチョッパーで細切し，各各2検体をとり出し，(C)は6本一緒に細切し，これから1検体とつた。他の操作は前の実験と同様である。

結果と考察

試料は，調製後25～30°Cに約12時間経過後貯蔵試験を開始したが，その結果は第9表と第4図，5図，6図に示される通りである。

この実験結果から次の様なことが云える。

1) ソーセージの製造および貯蔵において，ビタミンAの変化は加熱による減少が著しく，次いで貯蔵初期にも減少するが，2週間経過後は変化少なく，4週後と8週後では変化がないと見られる。

2) 製造と貯蔵において，ビタミンAの残存率は粉末肝油添加区が，分子蒸留肝油添加区より高く，安定であることを示している。製造時に添加したビタミンA計算量に対して，4週間貯蔵後の残存率は，前者が78.7%，後者が，63.0%であつた。

3) 貯蔵試験で，ビタミンA無添加区の吸光度が長い間には可成り低下した。これは予備試験の結果とは異なり，従つてビタミンAの測定法として採用した方法は，一般的でないと思われる。この原因としては，32°Cという高温で放置したためで，4週間後のソーセージにおいては，すでに off-flavour が著しく，吸光度の変化も大きかつたと考えられる。かかる高温貯蔵の場合の例もあるのでソーセージ中のビタミンAの測定法については，更に検討の余地があり，今後の研究課題でもある。

要　約

1) フィッシュソーセージ中のビタミンAの定量を，不ケン化物の吸光度測定によつて行つた。その方法は，ビタミンA添加区と無添加区を同時に又同様にして作り，両者の不ケン化物の吸光度の差に係数を乗じて計算した。これによる回収試験で，この方法が使用に耐えることを知つた。

2) ビタミンA無添加のソーセージの吸収スペクトルは，340mμに極大を示したが，これは大部分こしように原因するものであるが，くん液も若干関係すると思われた。

3) ソーセージ（ビタミンA無添加）の吸収スペクトルは，貯蔵による変化が小さく，貯蔵試験におけるビタミンAの定量が可能であることを知つた。

4) ビタミンAを強化する場合について検討し，油脂や乳化剤と共に調味液中に分散させ主原料と混合すれば均一になることも確かめられた。

5) 以上の結果にもとづき，実際の製造工程を追つて，粉末肝油と分子蒸留肝油を加えた試料を作り，製造および貯蔵中のビタミンAの変化をみた。32°Cで4週間貯蔵すると，残存率は前者で78.7%，後者で63.0%を得た。この差は前者に抗酸化が添加されているためと考察した。

6) 32°Cという高温貯蔵では，ビタミンA無添加区の吸光度が可成り変化し，3)で述べたこととは異なつた。ビタミンAの測定法については，別に検討されねばならないと考えられた。

本実験を行なうに当つて，色々御指導頂いた東京大学農学部水産化学教室の森　高次郎先生，青江憲道氏および国立栄養研究所の馬場春夫技官に心から御礼申し上げる。

又試料調製の際，原料や施設使用に格別の御便宜を与えて下さつた月島工場長秋葉正義氏と，終始御協力下さ

った栗田芳夫社員に，合わせて感謝の意を表する。

昭和33年5月

文　献

1) 馬場春夫：強化食品中のビタミンA定量（ビタミンA定量シンポジュウム）昭和32年6月.
2) 山下太郎，他：薬剤のビタミンA定量法（ビタミン油技術懇話会協定法1957).
3) 山本脩一：界面活性剤とその応用（昭和27年).

フィッシュソーセージのビタミンA強化について（第2報）

ビタミンA添加法の再検討，製造および貯蔵中の変動と変化

長谷川正男・西村富代

VITAMIN A-ENRICHED FISH SAUSAGE—II

Studies on the enriching technique and on the change of vitamin A during storage

Masao Hasegawa, Tomiyo Nishimura

Adopting the method [1] reported previously, the vitamin A-enriching technique for fish sausage and the change of vitamin A during storage were studied.

The addition of antioxidants such as BHA was fairly effective to decrease the vitamin A loss during mixing and heating processes (Table 1), though not if the mixing is intense (Table 2). Water-soluble proteins were ineffective (Table 3). The homogeneous distribution of the vitamin in fish sausage was attained by adding the dissolved vitamin in shortening oil (Table 4), in which the vitamin was fairly stable (Table 5). As seen in Table 6, vitamin A in fish sausage could be maintained for a fairly long time, if an adequate amount of antioxidant was added. Air-permeability of packing films seemed to have little connection with the loss of vitamin A during storage (Table 7). Considering the results above-mentioned, the optimal amount of vitamin A to be added was proposed (Table 8).

まえがき

ソーセージ中のビタミンA定量法については，簡便法として清水の方法[2]を検討したが，肝油を添加したソーセージでは，ビタミンA回収率が悪く，そのままでは採用し難いことが分つた。これはその後藤田ら[3]によつて，アルコール型のビタミンAの全部と，エステル型の一部が前処理中に失われる為であると指摘された。又，松室らの方法[4]も追試したが，試薬調製の不備による為か，或る場合には回収率が低く，他の場合には妨害物質の除去が不十分で，吸光法およびGDH法による比色法のいずれによつても，この方法を使用することは不可能であつた。

一方ビタミンA強化ソーセージが市販されるようになり，それに伴う色々の問題を検討しなければならなくなつた為，止むを得ず前報[1]の定量法をそのまま適用することとした。

製品の大量生産においては，ビタミンA添加の操作を簡単にし，コストを高めないようにすることが望まれる。そして製品中に均一にビタミンAを混合することが必要である。又消費者の手に入るとき，最低基準量のビタミンAが残存するよう対策を採らなければならない。これらの処置その他についてここに報告する。

実験の部

実験1　ビタミンA添加法の再検討

第1報では，ビタミンAは抗酸化剤無添加の肝油を用いて，ショートニングやレンチンと共に乳化させ，調味液その他の液に分散させて，サイレントカッター或いはらいかい機で主原料と混合する方法をとつた。各工場では，ビタミンAの添加法については一時これらの方法によつてビタミンA強化ソーセージの製造を行なつていた

が，これでも厄介な点がある為か，ショートニングオイルに肝油を加えたものを作つておき，レシチンと混合してカッター或いはらいかい機で添加する方法をとる工場も出てきた。従つてこのビタミンA添加法についても検討してみることにした。

〔抗酸化剤添加肝油を使用したソーセージ中のビタミンA〕

分子蒸留鯨肝油に BHA 0.5%を加え，加えないものを対照として，製造中のビタミンA単位の変化について実験した。2回くり返えして行ない第1表のような結果を得た。肝油の混合分散方法は第1報で述べた通りである。この結果から BHA の効果が明らかであることを認めた。即ち対照の加熱前の測定値は，多少バラツイているが，BHA 添加区に比較して5～7%位低く，加熱により失われるビタミンA量も，対照の4～15%であるのに対して BHA 添加区の3～4%であつた。

Table 1. Effect of BHA on the retention of vitamin A in fish sausage during cooking (Whole unit per 100g.).

	(1)				(2)			
	Test		Control		Test		Control	
	Before cooking	After cooking	Before cooking	After cooking	Before cooking	After cooking	Befor cooking	After cooking
1	5,320	5,000	5,620	4,600	5,660	5,490	4,560	4,500
2	5,280	5,170	5,380	4,560	5,610	5,450	4,960	4,580
Mean	5,300	5,085	(5,500)	4,580	5,635	5,470	(4,760)	4,540
Vitamin A added	5,330		5,970		5,930		5,290	
Recovery (%)	99.4	95.5	(92.1)	76.7	95.0	92.2	(90.0)	85.8

In the test, liver oil containing 0.5% BHA was used.

〔小型ミキサーにてショートニングオイルおよびレシチンと共に肝油を混合分散させる場合のビタミンAの変化〕

ソーセージ工場において，最初ビタミンAの混合に採用した方法は，小型のミキサーでレシチンと肝油を混ぜ，次に大型のミキサーで調味液にかくはん混合する方法であつた。小型ミキサーでレシチンと肝油を混合するとき，多量の空気を含むのでビタミンA単位の低下が考えられる。この点を検討する為次の実験を行なつた。

Table 2. Effect of emulsification on vitamin A.*

(1) Lecithin, water (1:4) and liver oil.

	Liver oil containing 0.5% BHA (3,310 whole unit per 100g.)		Liver oil without antioxidant (3,340 whole unit per 100g.)	
	Emulsification	Cooking	Emulsification	Cooking
Vitamin A found	2,900	2,580	2,930	2,370
Recovery (%)	87.6	77.9	87.7	71.0

(2) Lecithin, water, flavouring materials (1 : 2 : 2) and liver oil.

	Liver oil containing 0.5% BHA (2,810 whole unit per 100g.)		Liver oil without antioxidant (3,280 whole unit per 100g.)	
	Emulsification	Cooking	Emulsification	Cooking
Vitamin A found	2,530	2,120	2,830	2,260
Recovery (%)	90.0	75.4	86.4	68.9

* Emulsification of liver oil, lecithin and so on with homogenizer:
(a) Lecithin and water (1 : 2) ..... 20,000 r.p.m., 5 minutes.
b) Lecithin, water and water (1 : 2 : 2) ..... 20,000 r.p.m., 3 minutes.
Lecithin, water and flavouring materials (1 : 2 : 2) ..... 20,000 r.q.m. 3 minutes.
(c) After adding liver oil ..... 5,000 r.p.m., 3 minutes.

乳化の方法は実験用のホモゲナイザーを用いて第2表の＊のようにして行ない，加熱は乳化したものをライフアンケーシングに詰めて，85～90°Cの熱湯につけて30分間行なつた。加熱すると乳化は壊われて空気と液体に分離したので，液体の一部をとりビタミンAを測定した。その結果は第2表の(1)，(2)の通りであるが，乳化したままで加熱しないものは，BHA の添加の有無に拘わらず10％以上の減少を示し，抗酸化剤の効果は認められなかつた。加熱前後の比較では，BHA 添加区が9.7～14.6％，無添加区が16.7～17.4％と差が見られた。上のような乳化条件で乳化中に10％以上のビタミンAが失なわれ BHA の効果が見られなかつたことは，高速でかくはん混合された為に，空気との激しい接触に会い急速な酸化が行なわれ，その機能を発揮出来なかつたように考えられる。しかし，これは BHA が全部破壊或いは不活性化されたものではないと思われる。即ち加熱によるビタミンAの変化は，BHA 添加区においては，対照に比べて小さいことから，加熱という比較的緩やかな酸化に対しては，残存する BHA がビタミンAの破壊を妨げたと解される。

〔各種タンパク質溶液による乳化時のビタミンA酸化防止効果〕

親水性膠質殊に水溶性タンパク質は，マーガリンのビタミンA強化の際に酸化防止効果があるという報告[5]がなされている。この実験では，ビタミンAの乳化時に水溶性タンパク質が酸化防止効果を示すか否かについて検討した。乳化法は前に述べたと同じで，乳化時だけについてビタミンA残存率を測定して算出した。この結果は第3表の通りであり，使用したゼラチン，アルブミンおよびカゼインの約1％溶液では，いずれも対照と差がなく，添加効果は認められなかつた。

Table 3. Protection of vitamin A from oxidation with some protein solutions during emulsification (Whole unit per 100g.).

	Contol	Gelatin soln.	Alubumin soln.	Casein soln.
Vitamin A added	2,770	2,820	2,820	2,810
Vitamin A found	2,360	2,350	2,390	2,390
Recovery (%)	85.2	83.3	84.8	85.1

Ratio of lecithin, water and about 1% soluble protein solution was 1 : 2 : 2.

〔ショートニングオイル中のビタミンAについて〕

肝油を乳化させてソーセージに添加する場合，多量にしかも簡単にするために高速のミキサーで乳化することは，多くのビタミンAの損失を伴うことを知つた。又あるソーセージ工場では前述のようにビタミンAを添加したショートニングオイルを使うことも採用しているので，まずショートニングオイル中のビタミンAの安定性について調べてみた。

使用した油は，N_2 ガスを含んだもの，空気を吹き込んだもの，何も含まないものの3種類であつた。第4表に示したように，条件を変えて貯蔵中のビタミンAの変化をみた。その結果は，不活性ガスを含んでいるか否かによつて貯蔵中の変化は左右されず，30°C で4週間全くビタミンAの低下は起らなかつた。しかし空気を吹き込んだショトニングオイルでは，40日間で5～7％減少した。油脂工場で，ビタミンAを添加したショートニングオイルを製造するときには空気の有る無し，不活性ガスの存在がビタミンAの残存量に影響すると思われるが，酸素さえ含まれてなければ，まず貯蔵中の変化はないと考えられる。

Table 4. Stability of vitamin A added in the vehicle of shortening oil during storage at 30°C except in the case of (3), 10°C.

(1) Shortening oil saturated with N_2 gas (Whole unit per 1g.).

Storage time (Weeks)	Initial	1	2	3	4
1	1,440	1,430	1,440	1,460	1,460
2	1,440	1,440	1,440	—	1,460
Mean	1,440	1,435	1,440	(1,460)	1,460
Recovery (%)	100.0	99.6	100.0	(101.4)	101.4

Tenox 2, a comercial antioxidant, which contains BHA, citric acid, propylene glycol and pyrogallol was used in a concentration of 0.05%.

(2) Shortening oil without inert gas (Whole unit per 1g.).

Storage time (Weeks)	Initial	1	2	3	4
1	1,430	1,430	1,420	1,450	1,440
2	1,430	1,480	1,430	1,470	1,450
Mean	1,430	1,455	1,425	1,460	1,445
Recovery (%)	100.0	101.7	99.7	102.1	101.0

Antioxidant used was 0.05% of Tenox 2.

(3) Shortening oil saturated with air (Whole unit per 1g.).

Storage-time (Days)	5	11	18	25	39
1	2,040	1,880	1,980	1,890	1,890
2	2,050	1,910	1,970	1,990	1,930
Mean	2,045	1,895	1,975	(1,940)	1,910
Recovery (%)	100.0	92.7	96.6	94.9	93.4

Antioxidat used was 0.05% of BHA, and storage-temperature was 10°C.

(4) Shortening oil saturated with air (Whole unit per 1g.).

Storage-time (Days)	5	11	18	25	39
1	1,980	1,870	2,110	1,900	1,830
2	2,020	1,930	2,030	1,910	1,880
Mean	2,000	1,900	2,070	1,905	1,855
Recovery (%)	100.0	95.0	103.5	95.3	92.8

Antioxidant used was 0.05% of BHA.

Table 5. Variation of vitamin A added to fish sausage (Whole unit per 100g.).

(1)

No.	(A)	(B)
1	6,050	6,040
2	5,810	5,930
3	5,590	5,930
4	5,320	5,640
Mean	5,693	5,885
Range	730	400
σ	355	195
σ/Mean	0.062	0.032

Vitamin A was added by using emulsified liver oil (A) or shortening oil mixed with liver oil (B).

(2)

No.	(A)	(B)
1	3,370	6,410
2	3,180	6,080
3	3,070	6,040
4	2,820	5,980
5	2,820	5,890
6	2,640	5,490
Mean	2,983	5,980
Range	730	920
σ	288	363
σ/Mean	0.097	0.061

Vitamin A was added by using water-soluble liver oil (A) of shortening oil mixed with liver oil (B).

〔添加法の違いによるソーセージ中のビタミンAのバラツキ〕

肝油を溶かし込んだショートニングオイルをソーセージに添加する場合，らいかい機やサイレントカッターによる混合だけで，均一に分散させることが可能か否かを検討し，乳化添加法や水溶性ビタミンA添加の場合と比較した。第5表にその結果を示したが，試料は各1本（約135g）をチョッパーにかけ，よく乳鉢で混合して一定量採取したもので，各数値は各1本中の平均したビタミンA含量を示している。又ビタミンA含量のバラツキを，レンジによる標準偏差の推定[6]によつて行なつた。この結果によるとショートニングオイルによる添加法も決して悪くないと思われる。これはしかし，微視的にみれば恐らく非常にバラツイていると考えられるが，約135gを単位にとれば，個々の間では割合均一になつているという意味である。ただショートニングオイルの融点の高い場合や，サイレントカッター等における混合が不十分のときは，不均一になる恐れが多分にあることを十分注意する必要がある。

実　験　2

ビタミンA強化ソーセージの貯蔵試験（追試）

第1報ではビタミンA強化ソーセージについて，32°C で1ケ月間貯蔵した場合，分子蒸留肝油を加えたものの残存率は63％にしかならなかつた。

今回は，先の実験で抗酸化剤を加えた肝油をレシチンと共に乳化，加熱したとき，加熱におけるビタミンAの酸化防止効果を認めたので，抗酸化剤を加えた分子蒸留肝油を用いて，ソーセージへの添加，貯蔵試験を行なつた。

肝油を加えて製造したショートニングオイル中のビタミンAについては，酸素を混ぜ込むことがなければ1ケ月間の貯蔵に殆んど損失はないことを知つた。又添加したビタミンAのソーセージ中の分布は，ショートニングオイルによる添加法でもよく，添加の際に注意を怠らなければ十分使用しうることも知つたので，このビタミンA強化ソーセージについても貯蔵試験を行なつた。

更にソーセージを詰めるフィルムは，ライファンの場合その通気性が可成り大きい為，貯蔵中外部からの空気によるビタミンAの酸化が考えられるので，比較的通気性の低いクレハロンと比べてみた。

最後に，ビタミンAが強化されたソーセージが消費者の手に入つたとき，最低基準量のビタミンAが残存するようにする為の添加量を，今までの実験結果をもとにして計算した。

〔抗酸化剤を含む肝油添加ソーセージの製造および貯蔵中のビタミンA〕

この試験は乳化して添加する方法をくり返えして2回行ない，第6表のような結果を得た。これによると 0.5 % BHA を含む分子蒸留肝油を使用した場合，製造中に約4～9％のビタミンAの損失があるだけで，それ以後の貯蔵中の影響は測定値のバラツキが大きいので何とも云えない。しかし，前報では製造中に約13％近い損失をみたのに比べると明らかに少なく，1ケ月貯蔵後の残存率を少なくとも20％近く引き上げることが出来た。又シヨートニングオイルによるビタミンA強化ソーセージについても，第7表に示す通り貯蔵中のビタミンAの損失は殆んど認められなかつた。

Table 6. Change of vitamin A in fish sauage during manufacturing and storage at 30°C (Whole unit per 100g.).

(1)

	Before cooking	After				
		Cooking	3 days	7 days	14 days	28 days
Vitamin A found	5,760	5,040	5,150	5,150	5,240	5,380
	5,230	5,340	4,880	5,190	4,780	5,120
Mean	(5,495)	5,190	5,015	5,170	(5,010)	5,255
Recovery (%)	(96.7)	91.4	88.3	91.0	(88.2)	92.5

Calculated vitamin A was 5,680 whole unit per 100g. and 0.5 % of BHA was added to liver oil.

(2)

	After cooking	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
Vitamin A found	4,470	4,140	3,810	4,170	3,810
	4,210	4,060	3,660	4,360	3,550
Mean	4,340	4,100	3,735	4,265	(3,680)
Recovery (%)	95.9	90.5	82.5	94.2	(81.2)

Calculated vitamin A was 4,530 whole unit per 100g. and 0.5% BHA was added to liver oil.

〔パッキングフィルムの違いによるソーセージ貯蔵中の影響〕

結果は第7表の通りで，ソーセージ中のビタミンAに対するライファンとクレハロンの差は，予想程認められず，強いて云えばライファンが若干劣ると云うに過ぎない。これはライファンやクレハロン程度の通気性の差が，ビタミンAの酸化には殆んど影響しないものと云える。もち論，ライファンでは1ケ月もすれば食用色素や魚肉の筋肉色素の退色による褐色のリングを認めたが，クレハロンでは全然認めなかつた。

Table 7. Effect of packing film on the change of vitamin A in fish sausage during storage (Whole unit per 100 g.).

	Storage time (Weeks)	Initial	1	2	3	4
"Ryphan", a kind of hydrochloric gum (1)	Vitamin A found	5,820	5,560	5,670	5,490	5,310
		6,040	5,930	5,340	5,600	5,310
	Mean	5,930	5,745	5,505	5,545	5,310
	%	100.0	96.9	92.8	93.5	89.5
"Ryphan" (2)	Vitamin A found	5,310	5,530	5,310	5,120	5,120
		5,380	5,490	5,270	4,580	4,580
	Mean	5,345	5,510	5,290	(4,850)	(4,850)
	%	100.0	103.1	99.0	(90.7)	(90.7)
"Krehalon", a kind of viniliden chloride film (3)	Vitamin A found	5,450	5,600	5,200	5,560	5,160
		5,490	5,600	5,450	5,450	5,230
	Mean	5,470	5,600	5,325	5,505	5,195
	%	100.0	102.4	97.3	100.6	95.0

(1)…Vitamin A was added by using shortening oil without inert gas.

(2), (3)...The shortening oil was saturated with N_2 gas.

〔ソーセージ中のビタミンA残存量に対する保証〕

消費者がビタミンA強化ソーセージを入手したとき，その表示量以上のビタミンAが残存する事を保証しなければならない。又その為に無暗と多量に加えることも許されない。従つて今までの試験結果と，幾つかの妥当と思われる仮定を設けて製造時のビタミンA添加量を計算してみた。

即ち，抗酸化剤を含む肝油を乳化して添加する場合，又はショーニンオイルによつて添加する場合，条件の一番悪い夏季の可食貯蔵期間を1ケ月とし，ビタミンA残存率を85% とした。又試料は正規母集団からの標本と考え，バラツキの度合を σ/M (σ は標準偏差，M は平均値) で表わし，約0.06% とした (第5表参照)。計算結果を示した第8表のうち1例を挙げれば，信頼度99% で 100g 中 3,030 単位以上ある為には添加量を 4,145 単位加えればよい。こうすれば 100 本中 99 本は 3,030 単位より少ないことはないと云うことである。これは製造条件の改良によつてビタミンAのバラツキや貯蔵中の損失が更に少なくなれば，当然添加量を減らしてもよい訳である。

Table 8. Estimation of the amounts of vitamin A to be added.

(A)	(B)	(C)			
		99.7%	99%	98%	95%
85%	3,565	4,345	4,145	4,065	3,955
75%	4,040	4,925	4,695	4,610	4,480

(A)...Retention of vitamin A in fish sausage after one-month storage.

(B)...Necessary amont of vitamin A to cover the loss during storage and guarantee the indication, i.e., 3,030 units per 100 g.

(C) ...Amount calculated by considering the limit of confidence;

(1) $\frac{(C)-(B)}{\sigma}=U_p$, (2) $\frac{\sigma}{(C)}=0.06$.

From (1) and (2), $(C)=\frac{(B)}{1-0.06\,U_p}$.

The value, U_p, was derived from the U_{P1-2p} table of the normal distribution.[6]

要　　約

ソーセージ中のビタミンAについて，2つの簡単な定量法を検討したが，妨害物質の除去不十分や低回収率のために採用出来ず，従来の定量法に従い，工場生産に伴う色々な問題を検討した。

1) ビタミンAの添加法は今までと同じで，抗酸化剤として0.5％のBHAを含む分子蒸留肝油を使用して，ソーセージのらいかい，加熱中のビタミンAの変化をみたが，BHAの効果を認めた。

2) 肝油を乳化する場合，ミキサーでレシチンその他と共に急激に混合すると，ビタミンAの損失が大きい。これは空気との急激な接触による酸化と考えられるが，0.5％BHAを添加しても防止出来ず，その後の加熱ではBHAの効果を認めることが出来た。

3) 水溶性タンパク質による，肝油乳化時（ミキサーによる）のビタミンA酸化防止効果は認められなかつた。

4) ショートニングオイルによるビタミンA添加法を検討した。この方法によるソーセージのビタミンAのバラツキは，他の添加法によるそれと比べて，1本（約135g）単位にみれば決して悪い方法でない。又ショートニングオイル中のビタミンAは，特に酸素が含まれていなければ，約1ケ月間は殆んど変化しなかつた。

5) ビタミンA強化ソーセージの製造，貯蔵試験をくり返してみた。抗酸化剤を含む肝油を乳化し添加したものでは，製造，貯蔵中のビタミンA残存率を著しく高めた。

6) ソーセージのパッキングに使うフィルムの，ビタミンAへの影響をみるため，ライファン，クレハロンを使つてソーセージ貯蔵中の変化を調べた。ライファンでは外側の退色は著しいが，ビタミンA残存率には，ほとんど影響しないと思われた。

7) ソーセージが消費される時の，ビタミンA残存量を保証するために，今までの実験結果と，幾つかの仮定により推計学的に添加量を計算してみた。

試料の調製に当つて，御便宜と御協力頂いた，月島工場長秋葉正義氏と，栗田社員に厚く謝意を表する。

昭和34年10月

文　　献

1) 長谷川正男：フィッシュソーセージのビタミンA強化について　第1報.

2) 清水常一，他：A強化食品中のA定量（ビタミン14，918（1958））.

3) 藤田秋治，他：ソーセージ中のビタミンA定量（ビタミン19，No.2（1960））.

4) 松室秀夫，他：魚肉ソーセージ中のビタミンA定量妨害物質の除去について（第61回脂溶性ビタミン総合研究委員会 Sept.，1959）.

5) 森　高次郎：マーガリンのAD強化と酸化防止法（ビタミン学会シンポジウム May，1953）.

6) 三浦　新，他　編：QCテーブル（丸善（1956））.

水産かん詰の Struvite に関する研究 (第7報)

かにかん詰中の生成防止に必要なヘキサメタ燐酸ソーダの最小添加量について

山田明男

STUDIES ON STRUVITE IN CANNED PRODUCTS—VII

On the minimum amaount of sodium hexametaphosphate to prevent the struvite formation

Haruo Yamada

It was reported in the fourth paper of this series[1], that the struvite formation in the canned king crab was successfully prevented by addition of sodium hexametaphosphate in the level of 0.22 g. per 100 g. of meat. As it was desirable reduce the quantity of the additive as far as possible in order to keep the quality of meat in good condition, a further investigation has been made to find the optimum amount of the phosphate.

The king crab meat was packed with varying amounts of sodium hexametaphosphate in the three floating canneries, the Tôkei-maru, Yôkô-maru and Shôkyu maru, which operated in 1956 in Bristol Bay, off the coast of the Western Kamchatka and Olyutorskiy, respectively. The amount of struvite was determined by the method reported previously.

For crabs caught at the Western Kamchatka and Olyutorskiy, the complete prevention was achieved by adding 0.3 g. of the phosphate to $^1/_2$ lb. can (0.13% of meat), and 0.2 g. of the agent (0.09%) was fairly effective. On the other hand, a higher level, 0.5 g. per can (0.22%) was required for crabs from Bristol Bay, and this caused the deterioration of meat. The dose of 0.4 g. seemed to be appropriate in this case.

ま え が き

第4報[1]でかにかん詰中の struvite 生成はヘキサメタ燐酸ソーダを0.22%添加すれば防止出来ることを報告した。品質を低下しないために添加量は出来るだけ少量であることがのぞましい。生成防止に必要な最小添加量を検討するため，1956年度出漁のかに工船で試料を製造し，内地到着後開かん，struvite を定量した。その結果を報告する。

(実験期間　1956年6月～1957年4月)

実験，結果および考察

ヘキサメタ燐酸ソーダは大洋化学工業株式会社の製品を使用した。struvite の定量方法は第1報[2]に詳述した方法に従い，開かんして硫酸紙を除き内容物全部を Bioprase (蛋白分解酵素) によつて粥状となし四塩化炭素を加えて遠心分離，結晶を四塩化炭素層に集め，分離した結晶を稀塩酸に溶かして Mg を常法に従つて定量し，struvite の量を算出した。硫酸紙上の結晶は水洗後稀塩酸で結晶を溶かし同様に struvite 量を算出した。両者を合計して struvite の総量とした。

1　第1回実験

西カムチャッカ漁場で行なつた。4尾のかにの煮熟肉をフレークにして均一に混合し，7かんに各227g宛肉詰をした。このときヘキサメタ燐酸ソーダを，0.1g，0.2g，0.3g，0.5g，1.0gを各かんに添加した。残余の一かんは無添加のまま対照とした。普通製品の製造方法に従い同一条件で巻締，殺菌，冷却を行なつた。298日，299日経過後結晶を定量して比較した結果は第1表の通りである。なおヘキサメタ燐酸ソーダを添加したかん詰の硫酸紙の struvite の定量には問題があつた。すなわち水洗を充分行なつても稀塩酸に浸漬して定量すると，結晶の存在が肉眼的に認められないにもかかわらず或量の Mg が定量される。これは非常に微細な結晶か或は他の Mg塩の存在かも知れない。他の防止剤である，エチレンヂアミン四酢酸ヂソーダを添加した時にはこのようなことは起らなかつた。従つて一応この Mg を struvite の Mg として算出して（　）の数字とした。

0.5g (0.22%) 以上添加した Nos. 1，2，8，9のかんは，かん内に薬品臭があり色調も不良であつたが，0.4g (0.18%) 以下添加のものは無添加の対照と大差がなかつた。

Table 1. Formation of struvite in the canned king crabs* added with various amount of sodium hexametaphosphate.

No. of expt.	weight added g (%)	No. of can	Storage period (days)	pH of juice	Weight of struvite mg **			Size of struvite***	
					Parchment paper	Meat and juice	Total	Parchment paper	Meat and juice
I	1.0 (0.44)	1	298	6.89	(33)	0	(33)	—	—
	0.5 (0.22)	2	〃	6.92	(35)	0	(35)	—	—
	0.4 (0.18)	3	〃	6.95	(43)	17	(43) + 17	Middle	Middle
	0.3 (0.13)	4	〃	6.99	(41)	0	(41)	Small	—
	0.2 (0.09)	5	〃	7.00	(70)	50	(70) + 50	Small	Very small
	0.1 (0.04)	6	〃	7.01	(103)	62	(103) + 62	Middle	Large
	Control	7	〃	7.01	64	102	166	Large	Large
II	1.0 (0.44)	8	299	6.81	(48)	0	(48)	—	—
	0.5 (0.22)	9	〃	6.91	(42)	0	(42)	—	—
	0.4 (0.18)	10	〃	6.88	(45)	11	(45) + 11	—	Very small
	0.3 (0.13)	11	〃	6.99	(45)	10	(45) + 10	—	Very small
	0.2 (0.09)	12	〃	7.00	(56)	14	(56) + 14	Small	Small
	0.1 (0.04)	13	〃	7.00	(50)	29	(50) + 29	Very small	Middle
	Control	14	〃	7.01	59	101	160	Middle	Large

* Crabs from the Western Kamchatka.

** The determination of struvite on the parchment paper from the cans added with sodium hexametaphosphate was not so accurate, as some quantity of magnesium was not removed by washing with water even when no struvite crystal was detected by macroscopic observation, and the data are put in parentheses.

***Macroscopic observation; Very large... > 5 mm, Large...3～5 mm, Middle...2～3 mm, Small... 1～2 mm, Very small... < 1 mm, —...No crystal was detected.

2　第2回実験

第1回実験でヘキサメタ燐酸ソーダの添加量と struvite 生成防止効果の関係を検討し，西カムチャッカ漁場では0.13%の添加で有効であることがわかつた。続いて一般製品について実験を行なつた。1956年出漁のかに工船東慶丸，洋光丸，松久丸で，また漁場はそれぞれブリストル，西カムチャッカ，オリュートルの三漁場で試料を製造した。可及的同一条件の原料から 1/2 封度缶一等品を36かん製造して，3分してヘキサメタ燐酸ソーダ0.3g (0.13%)，0.5g (0.22%) 添加および無添加の3群とした。150～285日経過して開かん比較した結果が第2表である。ブリストル漁場では0.3g添加では不充分で0.5gを必要とするが薬品臭および色調との関係から0.4gが適当のようである。オリュートル，西カムチャッカ漁場では0.3gの添加では完全に防止出来ないが，実用上では充分であろう。Nos. 30，31，32のかんは米国製品の Antistruvite salt tablet 2.5g を添加して燐酸塩と比較した。使用量はヘキサメタ燐酸塩ソーダ0.5gに相当するが Nos. 18～20，27～29，39～41 のかんのよ

うた強い薬品臭は認めなかつた。

Table 2. Formation of struvite in the canned king crabs added with sodium hexametaphosphate.

Crabs*	Weight added g (%)	No. of can	Storage period (days)	pH of juice	Weight of struvite (mg)**			Size of struvite***	
					Parchment paper	Meat and juice	Total	Parchment paper	Meat and juice
I	0.3 (0.13)	15	284	6.90	(123)	58	(123) +58	Middle φ	Middle
		16	284	6.94	(58)	0	(58)	—	—
		17	285	7.05	(81)	12	(81) +12	Large	Small
	0.5 (0.22)	18	284	6.90	(64)	0	(64)	— φ	—
		19	284	6.90	(76)	0	(76)	—	—
		20	285	7.04	(22)	0	(22)	—	—
	Control	21	284	6.92	38	168	206	Large φ	Very large
		22	284	6.95	83	152	235	Very large	Very large
		23	285	7.10	126	204	330	Very large	Very large
II	0.3 (0.13)	24	246	7.04	(68)	0	(68)	—	—
		25	247	7.09	(57)	31	(57) +31	Very small	Very small
		26	247	7.09	(41)	9	(41) + 9	Small φ	Small
	0.5 (0.22)	27	246	7.04	(55)	0	(55)	—	—
		28	247	7.09	(68)	0	(68)	—	—
		29	247	7.11	(71)	0	(71)	— φ	—
	Antistruvite salt tablet 2.5 (1.11)	30	246	6.90	(58)	0	(58)	—	—
		31	247	7.00	(68)	0	(68)	—	—
		32	247	6.95	(50)	0	(50)	— φ	—
	Control	33	246	7.19	110	168	278	Large	Middle
		34	247	7.18	101	195	296	Middle	Middle
		35	247	7.20	80	130	210	Middle φ	Middle
III	0.3 (0.13)	36	150	7.20	(36)	5	(36) + 5	Small φ	Small
		37	154	7.20	(37)	0	(37)	—	—
		38	154	7.12	(40)	0	(40)	—	—
	0.5 (0.22)	39	150	7.00	(40)	0	(40)	— φ	—
		40	154	7.00	(47)	0	(47)	—	—
		41	154	7.12	(28)	0	(28)	—	—
	Control	42	150	7.10	44	75	119	Small φ	Small
		43	154	7.10	76	32	108	Small	Small
		44	154	7.12	102	29	131	Small	Small

* I...From Bristol Bay, II...From the Western Kamchatka, III...From Olyutorskiy.

** cf. Table 1. *** cf. Table 1. φ cf. Plates 1～10.

要　　約

1 かにかん詰中の struvite の生成防止に必要なヘキサメタ燐酸ソーダの 最小添加量を知るために実験を行なつた。

2 西カムチャッカおよびオリュートル漁場では，0.3 g (0.13%) を添加すれば生成防止が出来た。生成抑制ならば 0.2 g (0.09%) で充分のようである。

ブリストル漁場では 0.5g (0.22%) の添加を必要としたが，品質低下の点からして 0.4g (0.18%) の添加が適当であつた。

本研究に際し試料作製に御協力下さつた東慶丸，洋光丸，松久丸の方々に深甚なる謝意を表する。

文　　献

1) 山田明男：日本水産株式会社研究報告　No. 8，8 (1957).

2) 藤井　久・山田明男：日本水産株式会社研究報告　No. 7，31 (1956).

Struvite on the parchment paper in the king crab cans added with sodium hexametaphosphate (Reduced to $^{2}/_{5}$).

Plate 1. Can No. 15.

Plate 2. Can No. 18.

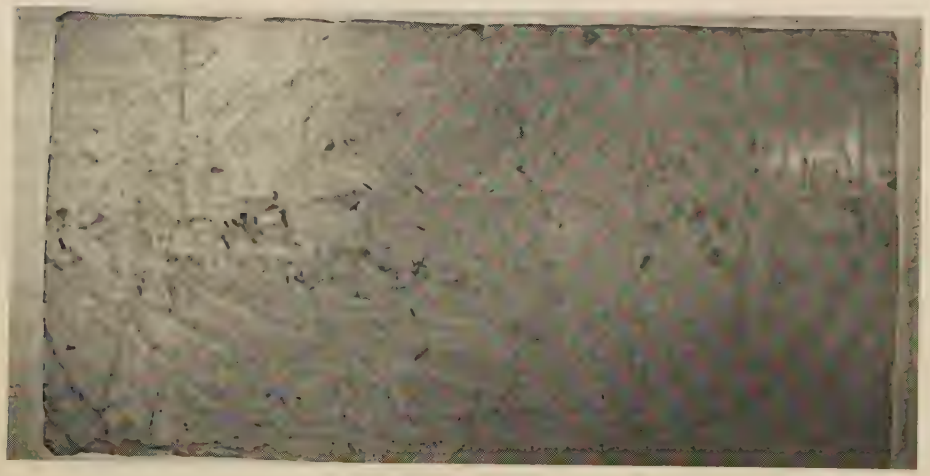

Plate 3. Can No. 21.

Struvite on the parchment paper in the king crab cans added with sodiume hexametaphosphate (Reduced to $^{2}/_{5}$).

Plate 4. Can No. 26.

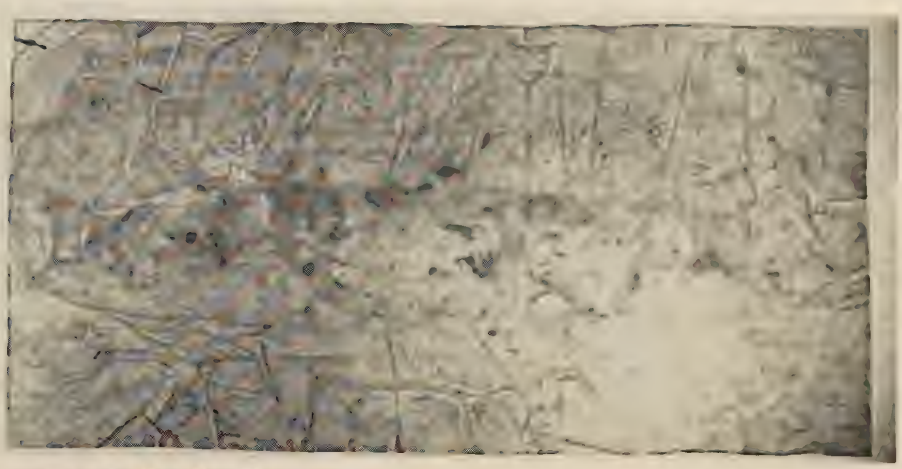

Plate 5. Can No. 39.

Plate 6. Can No. 32.

Struvite on the parchment paper in the king crab cans added with sodium hexametaphosphate (Reduced to 2/5).

Piate 7. Can No. 35.

Plate 8. Can No. 36.

Plate 9. Can No. 39.

Struvite on the parchment paper in the king crab cans added with sodium hexametaphosphate (Reduced to $^{2}/_{5}$).

Plate 10. Can No. 42.

水産かん詰の Struvite に関する研究 (第8報)

かにかん詰の冷却温度と貯蔵温度が struvite 生成におよぼす影響

山 田 明 男

STUDIES ON STRUVITE IN CANNED PRODUCTS—VIII

Effect of cooling and storage temperature on the struvite formation in the canned king crab

Haruo Yamada

The effect of temperature for cooling after sterilization and for storage on the formation of struvite in the canned king crab was investigated.

Test samples were manufactured in 1956 in the floating canneries, the Yôkô-maru and Tôkei-maru, which oprated off the coast of the Western Kamchatka and in Bristol Bay, respectively.

The effect of cooling temperature was not apparent as seen in Tables 1, 2 and 3. According to the rise of storage temperature, the crystals increased in quantity and became larger in size (Table 4 and 5). Below 25°C, however, the storage temperature seemed to exert little influence upon the crystal formation.

ま え が き

さけ，ますかん詰の殺菌後の冷却方法が struvite 生成におよぼす影響に関しては種々の報告があるが，[1)2)3)] タラバカニかん詰についての報告は少い。先に筆者等は[4)]，タラバカニかん詰について研究し，扇風機による緩慢冷却方法と海中に投入冷却する急速冷却方法とを比較して，両者の間に明瞭な差を認め難かつたことを報告した。その後谷川氏等[5)]は水産かん詰に於ける struvite の生成に関する研究を行ない，合成した結晶とマグロかん詰より採取した結晶の各種温度ならびに pH における溶解度を実験し，何れも30°～50°C に於て溶解度が小であり従つてこの温度が結晶の析出し易い温度であることを報告し，これを結晶の最大生成帯と仮称した。またこの最大生成帯を急速に通過するように急速冷却を行なえば，形の小さい多数の結晶ができ，これに反して緩慢に冷却する時は，形は大きくかつ形の整つた少数の結晶ができることを報告している。筆者は冷却温度の影響に関して最大生成帯に重点をおいて実験を行なつた。また貯蔵温度の影響についての報告はみあたらないので同時にこの点に関しても実験を行なつた。（実験期間　1956年5月～12月）

実験，結果および考察

試料の製造および製造直後の観察は1956年出漁のかに工船で行なつた。struvite の定量方法は第1報[6)]に従い第7報[7)]と同一方法である。参考のため微量拡散法による揮発性塩基性窒素の測定を行なつた。

1. 冷却温度と貯蔵初期における struvite 生成との関係

2尾のタラバカニの煮熟肉をフレークにして，均一に混合した後2分して $^1/_2$ 封度かん4かんに各227g 宛肉詰をなし，同一に巻締，殺菌（8 lb/in^2，90分）を普通製品に準じて行なつた。冷却は各2かんの2群に分け，一

方を海水（9°C）に投入して1時間冷却，他方を50°Cの孵卵器に12時間放置した。その後は同一室温に放置して殺菌終了後24時間目および14日目に開かん観察した。結果は第1表の通りである。生成した struvite の大きさは両者同じ程度で孵卵器に入れた群が特に多いとは認め難い。むしろ14日経過した海中投入の No. 3 のかんの硫酸紙には1～2 mm の大きさの結晶が多数生成していた。又製造直後には大きな結晶は生成していないことが判つた。

Table 1. Influence of cooling temperature on the formation of struvite in canned king crabs (1).

No. of can	Cooling method	Storage period	Size of struvite	
			Parchment paper	Juice
1	Sea water, 9°C, 60 min.	24 hr.	—	20～30 μ
2	Incubator, 50°C, 12 hr.	24 hr.	—	20～30 μ
3	Sea water, 9°C, 60 min.	14 days	1～2 mm	40～50 μ
4	Incubator, 50°C, 12 hr.	14 days	—	40～50 μ

2 扇風機と海中投入との比較

工船で行なつている扇風機による緩慢冷却方法と海中投入による急速冷却方法とを比較した。1尾のかにを左右に2分して，各 1/2 封度かんに1等品に準じて肉詰をなし常法の如く巻締，殺菌を行なつた。一方を扇風機を使用して，30分間（13°C），他方を海中（9°C）に60分間投入じて冷却した。その後は室温に放置した。216日経過して開かん，結晶の定量を行なつた。結果は第2表の通りである。海中投入した群が必ずしも少いとは云い難い。又大きさにも差を認め難い。

Table 2. Influence of cooling temperature on the formation of struvite in canned king crabs (2).

No. of expt.	No. of can	Cooling method	Storage period (days)	Weight of struvite (mg)			Size of struvite*	
				Parchment paper	Meat and juice	Total	Parchment paper	Meat and juice
I	5	Sea water**	216	195	85	280	Small	Middle
	6	Fun***	216	169	58	227	Small	Middle
II	7	Sea water**	216	54	62	116	Small	Middle
	8	Fun***	216	69	95	164	Small	Middle

* Macroscopic observation, Very large...＞5 mm, Large... 3～5 mm, Middle... 2～3 mm, Small··· 1～2 mm.

** 9°C, 60 min. *** 13°C, 30 min.

3 孵卵器中放置と海中投入との比較

急速冷却と緩慢冷却との比較として，結晶の最大生成帯と云う 50°C の孵卵器に 12 時間放置したものと，海中（9°C）に 12 時間投入して冷却したものと比較した。試料の製造は，2. と同様である。殺菌後直ちに上記冷却方法をとり，その後 229 日後開かん比較した。結果は第3表の通りである。結晶の総量は海中投入の方が僅かではあるが多い様である。大きさは，ほぼ同じ位である。両者の間に明瞭な差を見出すことは困難であつた。

Table 3. Influence of cooling temperature on the formation of struvite in canned crabs (3).

No. of expt.	No. of can	Cooling method	Storage period (days)	Weight of struvite (mg)			Size of struvite*	
				Parchment paper	Meat and juice	Total	Parchment paper	Meat and juice
I	9	Sea water**	229	154	93	247	Middle	Middle
	10	Incubator***	229	124	65	189	Middle	Middle
II	11	Sea water**	229	185	160	345	Small	Small
	12	Incubator***	229	226	103	329	Small	Small

* Cf. Table 2. ** 9°C, 12hr. *** 50°C, 12hr.

4 貯蔵温度と Struvite の生成 (10°C 以上)

製造したかん詰を種々の温度に貯蔵して，struvite の生成量を比較した。試料を均一にするため，数尾の煮熟肉をフレークにしてよく混合，4かんに各 227g 宛肉詰をして同一条件で巻締，殺菌，冷却を常法通り行なつた。冷却後直ちに10°～12°C，20°～25°C，35°～37°C，45°～50°C の温度に48日間貯蔵した。その後は常温に貯蔵して製造165～175日を経て開かん，結晶の定量を行ない比較した。結果は第4表の通りである。結晶の生成量も，大きさも貯蔵温度が高くなるに従つて増加する傾向がある。20°～25°C までは大きな増加はないが，35°～37°C 付近から増加が著しくなり，50°C では特に著しい増加と生長をなしている。

Table 4. Influence of storage temperature on the formation of struvite in canned king crabs* (3).

No. of expt.	No. of can	Storage temperature (°C)	Storage period (days)	Weight of struvite (mg)			Size of struvite**	
				Parchment paper	Meat and juice	Total	Parchment paper	Meat and juice
I	13	10～12	165	59	51	110	Small	Small
	14	20～25	165	45	83	128	Middle	Middle
	15	35～37	165	76	98	174	Middle	Middle
	16	45～50	165	21	239	260	Vary large	Very large
II	17	10～12	175	53	25	78	Small	Small
	18	20～25	175	34	50	84	Middle	Middle
	19	35～37	175	30	72	102	Middle	Middle
	20	45～50	175	9	363	372	Very large	Very large

* Cans were kept at different temperatures for the first 48 days and thereafter room temprature.
** Cf. Table 2.

5 貯蔵温度と Struvite の生成 (10°C 以下)

10°C 以下で貯蔵したかん詰の struvite の生成と，常温貯蔵の場合とを比較した。3つの魚場で各5尾のかにを1組として，各かにの肉を混合して 1/2 封度かん1等品を12箇ブリストル湾で製造した。2分して一方を 2°～5°C の冷蔵庫に，他方を 10°～24°C の船艙に貯蔵した。この間 33～70日間である。陸揚げ後前者を 4°～6°C の冷蔵庫に，後者は常温に貯蔵した。製造後 119～222 日経過して開かん，結晶を定量して比較した。結果は第5表の通りである。両者の間には生成量も，大きさにも明らかな差が認められない。

Table 5. Influence of storage temperature on the formation of struvite in canned king crabs (2).

No. of expt.	No. of can	Storage temperature*	Storage period (days)	Weight of struvite (mg)			Size of struvite**	
				Parchment paper	Meat and juice	Total	Parchment paper	Meat and juice
I	21	A	183	115	96	211	Large	Large
	22		222	170	122	292	Large	Middle
	23	B	183	262	81	343	Large	Large
	24		222	174	124	298	Small	Small
II	25	A	122	116	143	259	Small	Small
	26		188	159	112	271	Large	Large
	27	B	122	199	91	290	Large	Large
	28		188	101	155	256	Small	Small
III	29	A	119	106	94	200	Small	Small
	30		182	88	54	142	Small	Small
	31	B	119	81	41	122	Small	Small
	32		182	92	92	184	Small	Small

* A... Can were kept at 10°～24°C in a hatch for 33 to 70 days and after landing at room temperature.
B... Cans were kept at 2°～5°C in an ice box and after landing at 4°～6°C similarly.

** Cf. Table 2.

以上の結果から急速冷却によつても，緩慢冷却によつても struvite の生成には明瞭な差異がないことが判明した。一方貯蔵温度の影響は温度が高くなるに従つて生成量も大きさも増加する傾向があつた。しかし 25°C 以下では大きな差異はないが，35°C 以上になるとやや著しい増加があり50°C 付近になると，その増加は非常に大きくなつている。しかし現在工船で行なつている冷却方法および貯蔵に於てこのように長時間 50°C 付近に製品が置かれることはないから著しい生成量はみられない。貯蔵温度が高くなるに従つて生成量が増加する原因の主なるものは，アムモニア態窒素の増加にあるようである。第 4 表の Nos. 17, 18, 19 および20のかんの内容物の抽出液のアムモニア態窒素は 42, 45, 49および 95 mg % であつた。

要　　約

1　かにかん詰の殺菌後の冷却温度および貯蔵温度と，struvite 生成との影響について実験を行なつた。

2　試料の製造および実験の一部は 1956年出漁の洋光丸，東慶丸で行なつた。

3　次の結果を得た。

工船で行なつている緩慢冷却方法のものと急速冷却方法（海水投入）によつたものでは生成量，結晶の大きさにほとんど差がなかつた。

貯蔵温度が高くなるに従つて生成量も多く，結晶の形も大きくなる傾向がある。しかし25°C 以下では大きな影響はなかつた。

本研究に際し試料作製に御協力下さつた東慶丸，洋光丸の方々に深甚なる謝意を表する。

文　　献

1) Carter N. M. ; Biol. Bd. Can. Prog. Rep. Pac. 16, 3～6 (1933).

2) Bedford R. H. ; Ibid 23, 22～24 (1935).

3) 永井政司；鮭鱒缶詰のクリスタル発生原因と其の防止方法 (1940).

4) 山田・徳田・高野・萩原；日本水産学会年会講演 (1955).
日本水産株式会社研究所報告，No. 7. 35 (1956).

5) 谷川・長沢・杉山；日本缶詰協会研究発表会講演 (1955).
Bulletin of the Faculty of Fisheries, Hokkaido university 8, (2), 130～146 (1957).

6) 藤井・山田；日本水産株式会社研究所報告，No. 7，31 (1956).

7) 山田明男；日本水産株式会社研究所報告，No. 9 .78 (1961).

水産かん詰の Struvite に関する研究 (第9報)

クエン酸によるかにかん詰めの Struvite 生成防止

山 田 明 男

STUDIES ON STRUVITE IN CANNED PRODUCTS—IX

Prevention of the struvite formation in the canned king crab with citric acid

Haruo Yamada

It was already reported that bloking agents for metallic ions were effective for prevention of struvite formation in the canned king crab[1)~3)]. These additives, however, were of no practical use, as they caused the serious deterioration of the quality. Although another method was proposed[4)], in which pH of the contents was lowered with acids so as to dissolve struvite crystals, it was also not applicable because the acid in such a quantity brought brown discoloration and heavy sourness of meat.

After several trials, it was found that citric acid was very effective even in the low level which did not induce any appreciable change in pH and quality of the contents. By applying the acid to meat or to parchment paper, the effective dose was determined on king crab cans manufactured by the floating canneries in 1956, 1957, and 1958, and was found to be 0.07~0.11 % per meat for crabs from the Western Kamchatka and 0.11~0.13 % for those from Bristol Bay.

ま え が き

水産かん詰の struvite 生成防止にヘキサメタ燐酸ソーダ等の金属イオン封鎖剤が有効であることはすでに報告した[1),2),3)]。しかし，かにかん詰はこのような物質の添加によつて著しく品質を低下するので実際には使用されていない。又かん内の pH を結晶が生成しない点まで低下させることが防止方法の一つとして挙げられているが[4)]，pH を必要な点まで低くするためには多量の酸を必要とし，品質の低下即ちかつ変や強い酸味をもたらすためこの方法も実用になつていない。従つて品質の低下を伴わず struvite の生成防止方法がのぞまれている。そこで種々検討の結果，クエン酸の少量（pHの低下しない程度）を添加すれば効果的に防止できることが判つたのでここに報告する。クエン酸は天然に存在する有機酸であり，pH の低下によるのではなくキレート化合物をつくることによつて生成を防止するので品質を低下しない等の点がすぐれている。（実験期間 1956 年 4 月～1959 年 2 月）

実験，結果および考察

1 第1回実験

実験室で種々の添加物について struvite 生成防止効果の推定試験[5)]を行なつた。試験法は 0.01M $MgCl_2 6H_2O$ と 0.01M Na_2HPO_4 との混合液に供試物を入れ，更に 0.01M のアムモニア水を結晶の出来るまで滴下し，アムモニア水の所要量を比較する方法をとつた。その結果クエン酸のキレート化剤としての特性から少量の添加で効果のあることを知つた。

ついで工船にてかん内のクエン酸の添加量と製造後の液汁の pH との関係について実験の結果，pH が変化しないのは 1/2 封度かんでは 150mg (0.07%) であることを知り，まずこの添加量で1956年6月カムチャッカ漁場で第1回実験を行なつた。1尾のかにの脚を左右に2分して同一配合で肉詰後，一方にクエン酸 150mg を加え，同一条件で 1/2 封度かんを製造した。煮熟は99°C，17分間，殺菌は108°C，80分間。

struvite の定量方法は第1報[6] に於て詳細に報告した藤井・山田法に従つた。結果は第1表の通りである。かん番号1と2，3と4に於て pH の差がほとんどないにもかかわらず添加したかんには生成量が非常に少なかつた。

Table 1. Effect of citric acid on the struvite formation in the canned king crabs from the Western Kamchatka, June 18, 1956.

No. of expt.	No. of can	Storage period (days)	Weight added mg (%)	Weight of struvite (mg)			Size of struvite*		pH of juice
				Parchment paper	Meat and juice	Total	Parchment paper	Meat and juice	
I	1	232	150 (0.07)	19	2	21	Very small	—	7.00
	2	232	Control	87	95	182	Small	Small	7.00
II	3	232	150 (0.07)	3	4	7	—**	Small	6.99
	4	232	Control	85	180	265	Middle ***	Middle	7.00

* Very small... < 1 mm, Small... 1～2 mm, Middle... 2～3 mm.

** Cf. Plate 1. *** Cf. Plate 2.

つぎにブリストル漁場の製品は西カムチャッカ漁場の製品に比較して結晶の生成量が多い。西カムチャッカ漁場の製品と同様に 150 mg の添加で効果があるかどうか疑問である。1957年6月15日ブリストル漁場で種々の添加量について比較検討した。5尾のかにの肉をフレークにして均一に混合の上 227g 宛5かんに肉詰して，クエン酸 150, 250, 300, 400, 500 mg をそれぞれ加え他の1つは無添加で対照とした。かん詰の製造は常法に従つて同一条件で行なつた。結果は第2表の通りである。添加量の増加と共に生成量は少くなつているが 400mg 以上になると製品に酸味が出てくる。従つて 300 mg までが添加の限度である。ブリストル漁場では 250～300 mg の添加が必要である。全般に結晶が少いのは，かに肉がフレークであること，貯蔵日数が少いことなどが原因であろう。

Table 2. Effect of citric acid concentration on the struvite formation in the canned king crabs from Bristol Bay, June 15, 1957.

No. of can	Weight added mg (%)	Storage period (days)	Weight of struvite (mg)			Size of stuvite*		pH of juice
			Parchment paper	Meat and juice	Total	Parchment paper	Meat and juice	
5	0 (—)	67	60	37	97	Small	Small	6.91
6	150 (0.07)	67	18	0	18	Very small	—	6.85
7	250 (0.11)	67	5	0	5	—	—	6.81
8	300 (0.13)	67	3	0	3	—	—	6.79
9	400 (0.17)	67	2	0	2	—	—	6.64
10	500 (0.22)	67	0	0	0	—	—	6.52

* Cf. Table 1.

2 第二回実験

以上のようにクエン酸の少量添加は，生成防止に実用的に有効であることを認めたので第2回実験を行なつた。第一回実験の時は錠剤にて添加したが実際にはこの方法よりクエン酸を硫酸紙に塗布して使用する方法が便利なので，この方法を採つた。参考のためヘキサメタ燐酸ソーダ塗布の硫酸紙も使用して比較した。1957年6月15日ブリストル漁場で可及的同一条件の原料を普通製品（一等品）同様肉詰し，各2打宛同一条件で製造した。結果は第3表の通りである。250 mg 0.11% で完全ではないがほとんど生成防止している。ヘキサメタ燐酸ソーダ300 mg (0.13%) と同程度の効果を示している。しかも後者は薬品臭および褐色があつて商品価値を失つているが，前者には全くこの様なことがなかつた。

Table 3. Comparison of citric acid and sodium hexametaphosphate as sequestering agent on the struvite formation in the canned king crabs from Bristol Bay, June 15, 1957.

Treatment* mg (%)	No. of can	Storage period (days)	Weight of struvite mg/**			Size of struvite***		pH of juice
			Parchment paper	Meat and juice	Total	Parchment paper	Meat and juice	
Citric acid	11	82	8	7	15	Very small	Very small	6.80
150 (0.07)	12	86	44	0	44	Small	—	6.86
Citric acid	13	82	9	8	17	Very small	Very small	6.80
250 (0.11)	14	86	18	12	30	Small	Small	6.83
Sodium hexa-metaphosphate	15	82	(112)	14	(112) +14	Small	Small	6.92
300 (0.13)	16	86	(108)	12	(108) +12	Small	Small	6.90
Sodium hexa-metaphate	17	82	(72)	0	(72)	—	—	6.80
500 (0.22)	18	86	(49)	0	(49)	—	—	6.82
Control	19	82	95	29	124	Middle	Middle	7.00
0 (—)	20	86	80	23	103	Middle	Middle	7.02

* Additives were smeared to parchment paper.

** Cf. Table 1 in the 7th report of this series, on the figures in parentheses.

***Cf. Table 1.

つぎに1958年5月26，27，28日にブリストル漁場にて，5月12日，9月8日に西カムチャッカ漁場にて250mg塗布の硫酸紙を使用して½封度かんを毎回3ケース宛製造した。そのうち1ケース宛採り更にそのなかより無作為にサンプリングして測定した。なお同一日付の普通製品を対照とした。結果は第4表および第5表の通りである。いずれの場合とも品質を低下することなく struvite の生成を防止出来た。

以上からみると，西カムチャッカ漁場ではクエン酸0.07%～0.11%，ブリストル漁場では0.11%～0.13%の添加又は塗布硫酸紙の使用が適当であろう。

Table 4. Effect of citric acid on the struvite formation in the canned king crabs from Bristol Bay, 1958.

Treament	Date of canning	Storage period (days)	No. of can	Weight of struvite (mg)			Size of struvite*		pH of juice
				Parchment paper	Meat and juice	Total	Parchment paper	Meat and juice	
Parchment paper smeared with 0.25g (0.11%) of citric acid was used	May 26	98	21	11	7	18	Very small**	Very small	6.90
	May 26	99	22	31	38	69	Small	Small	7.00
	May 27	98	23	59	12	71	Small	Small	7.00
	May 27	112	24	15	0	15	Very small	Very small	6.92
	May 28	111	25	11	58	69	Very small	Very small	6.90
	May 28	112	26	28	10	38	Small	Small	6.90
	Average			24	21	45			
Control	May 26	98	27	217	108	325	Very large***	Very large	7.00
	May 26	99	28	213	51	264	Very large	Very large	7.01
	May 27	98	29	125	80	205	Large	Middle	7.09
	May 27	112	30	148	80	228	Very large	Very large	7.05
	May 28	111	31	237	84	321	Very large	Very large	7.09
	May 28	112	32	94	95	189	Very large	Very large	6.99
	Average			172	83	252			

* Cf. Table 1, Large... 3～5 mm, Very large... > 5 mm.

** Cf. Plate 3. *** Cf. Plate 4.

Table 5. Effect of citric acid on the struvite formation in the canned king crabs from the Western Kamchatka, 1958.

Treatment	Date of canning	No. of can	Storage period (days)	Weight of struvite (mg)			Size of struvite*	
				Parchment paper	Meat and juice	Total	Parchment paper	Meat and juice
Parchment paper smered with 0.25 g (0.11 %) of citric acid was used	May 12	33	240	0	0	0	—	—
	May 12	34	240	6	4	10	Very small	Very small
	May 12	35	241	0	0	0	— **	—
	Sept. 8	36	122	12	0	12	Very small	—
	Sept. 8	37	123	12	0	12	Very small	—
	Sept. 8	38	123	14	0	14	Very small	—
	Average			7	0	8		
Control	May 12	39	240	64	12	76	Small	Small
	May 12	40	240	154	89	243	Middle	Middle
	May 12	41	241	243	69	312	Middle***	Middle
	Sept. 8	42	122	118	50	168	Middle	Middle
	Sept. 8	43	123	67	11	78	Middle	Middle
	Sept. 8	44	123	144	42	186	Middle	Middle
	Average			132	46	178		

* Cf. Table 1. ** Cf. Plate 5. *** Cf. Plate 6.

要　　約

かにかん詰にその pH 値をほとんど低下しない程度のクエン酸を添加すれば struvite の生成を防止し，しかも品質の低下のないことを見出した。クエン酸を肉に添加するか又は塗布した硫酸紙を使用して種々かん詰を製造して次の結果を得た。生成防止にはクエン酸を肉に対して西カムチャッカ漁場の製品には，0.07% ～0.11%，ブリストル漁場の製品には，0.11% ～0.13% 使用するのか適当である。

本研究に際し試料作製に御協力下さつた東慶丸，洋光丸の方々に深甚なる謝意を表する。

文　　献

1) 山田明男：日本水産株式会社研究報告，No. 8, 8 (1957).
2) 山田明男：同　上　No. 8, 16 (1957).
3) 山田明男：同　上　No. 9, 78 (1961).
4) Andrew H.; J. Fish. Res. Bd. Can. 6, (2), 183, (1943).
5) 山田明男：未発表.
6) 藤井久・山田明男：日本水産株式会社研究報告，No. 7, 31 (1956).

Struvite on the parchment paper in the king crab cans added with citric acid (Reduced to 2/5).

Plate 1. Can No. 3.

Plate 2. Can No. 4.

Plate 3. Can No. 21.

Struvite on the parchment paper in the king crab cans added with citric acid (Reduced to $^2/_5$).

Plate 4. Can No. 27.

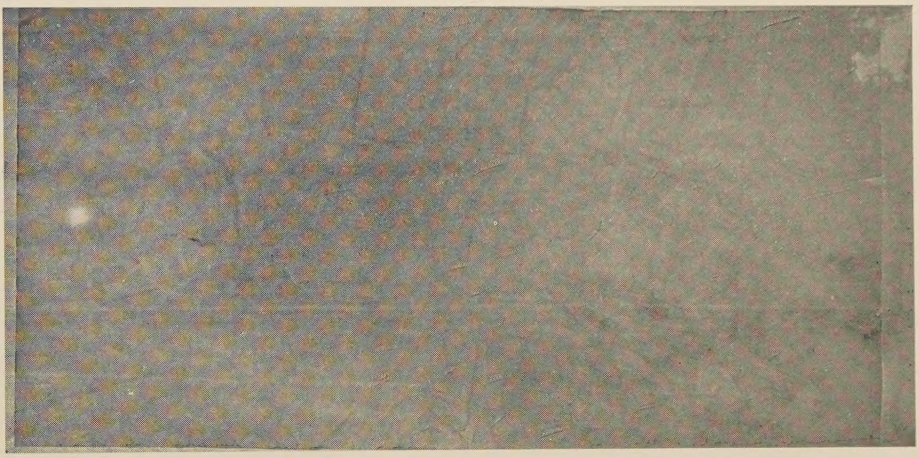

Plate 5. Can No. 35.

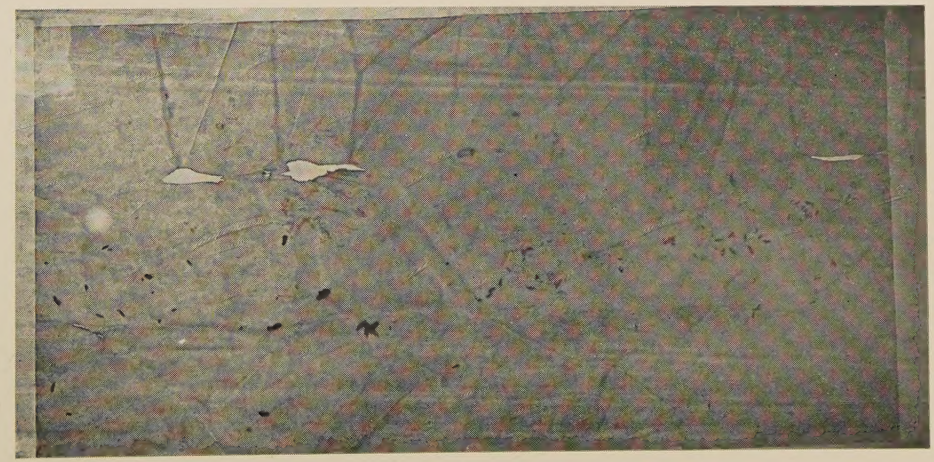

Plate 6. Can No. 41.

印　刷　昭和36年12月10日
発　行　昭和36年12月20日

発行所　東京都千代田区丸ノ内2丁目3番地ノ2
（東京ビル五階）
日本水産株式会社

編集人　東京都杉並区下高井戸2—637
日本水産株式会社中央研究所
藤　井　　久

（非　売　品）

株式会社　信教印刷